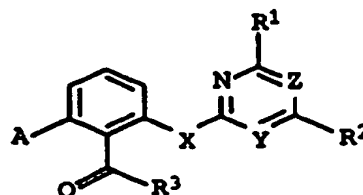




PCT
WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<p>(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C07D 239/60, 417/12, 403/12, 401/12, A01N 43/54</p>	<p>A1</p>	<p>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 97/12879</p> <p>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 10. April 1997 (10.04.97)</p>
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP96/04204</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 26. September 1996 (26.09.96)</p> <p>(30) Prioritätsdaten: 195 36 809.6 2. Oktober 1995 (02.10.95) DE</p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE).</p> <p>(72) Erfinder; und</p> <p>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): RHEINHEIMER, Joachim [DE/DE]; Merziger Strasse 24, D-67063 Ludwigshafen (DE). VOGELBACHER, Uwe, Josef [DE/DE]; Rheinecke 22, D-67071 Ludwigshafen (DE). BAUMANN, Ernst [DE/DE]; Falkenstrasse 6a, D-67373 Dudenhofen (DE). MISSLITZ, Ulf [DE/DE]; Am Herzel 40, D-67433 Neustadt (DE). WESTPHALEN, Karl-Otto [DE/DE]; Mausbergweg 58, D-67346 Speyer (DE). WALTER, Helmut [DE/DE]; Grünstadter Strasse 82, D-67283 Obrigheim (DE).</p> <p>(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).</p>		<p>(81) Bestimmungsstaaten: CA, CN, JP, KR, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i></p>
<p>(54) Title: HETEROCYCLICALLY SUBSTITUTED SALICYLIC ACID DERIVATIVES</p> <p>(54) Bezeichnung: HETEROCYCLISCH SUBSTITUIERTE SALICYLSÄUREDERIVATE</p> <p>(57) Abstract</p> <p>The invention relates to salicylic acid derivatives of formula I, in which the substituents have the following meaning: A is a five membered heteroaromatic with a oxygen atom, nitrogen atom or sulphur atom or with one to four nitrogen atoms or with one to two nitrogen atoms and additionally a sulphur atom or an oxygen atom in the ring which can carry at least one -B-R⁵ group and additionally one or a plurality of the following substituents: nitro, halogen, cyano, optionally substituted alkyl, alkyl thio, alkyl sulfonyl, alkyl sulfinyl, formyl or a R⁵ group; a six membered heteroaromatic with two to three nitrogen atoms in the ring which can carry at least one -B-R⁵ group and additionally one or a plurality of the following substituents: nitro, halogen, cyano, optionally substituted alkyl, alkyl thio, alkyl sulfonyl, alkyl sulfinyl, formyl or a R⁵ group; B is oxygen, sulphur, SO, SO₂; X is oxygen or sulphur, Y is nitrogen or C-H; Z is nitrogen or a C-R⁴ grouping, the substituents R¹, R², and R³ having the meaning given in claim 1. The invention also relates to a process for the preparation of these derivatives, herbicidal agents and a method of controlling undesirable vegetation.</p> <p>(57) Zusammenfassung</p> <p>Salicylsäurederivate der Formel (I), in der die Substituenten die folgende Bedeutung haben: (A) einen 5-gliedrigen Heteroaromaten mit einem Sauerstoff-, Stickstoff- oder Schwefelatom oder mit ein bis vier Stickstoffatomen oder mit ein bis zwei Stickstoffatomen und zusätzlich einem Schwefel- oder Sauerstoffatom im Ring, welcher mindestens einen Rest -B-R⁵ trägt und zusätzlich einen oder mehrere der folgenden Substituenten tragen kann; Nitro, Halogen, Cyano, gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkylthio, Alkylsulfonyl, Alkylsulfinyl, Formyl oder einen Rest R⁵; einen 6-gliedrigen Heteroaromaten mit zwei bis drei Stickstoffatomen im Ring, welcher mindestens einen Rest -B-R⁵ trägt und zusätzlich einen oder mehrere der folgenden Substituenten tragen kann: Nitro, Halogen, Cyano, gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkylthio, Alkylsulfonyl, Alkylsulfinyl, Formyl oder einen Rest R⁵; (B) Sauerstoff, Schwefel, SO, SO₂; (X) Sauerstoff oder Schwefel; (Y) Stickstoff oder C-H; (Z) Stickstoff oder eine Gruppierung C-R⁴; und die Substituenten R¹, R² und R³, die die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben, ein Verfahren zu deren Herstellung, herbizide Mittel sowie ein Verfahren zur Bekämpfung unerwünschten Pflanzenwuchses.</p>		



(I)

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AM	Armenien	GB	Vereinigtes Königreich	MX	Mexiko
AT	Österreich	GE	Georgien	NE	Niger
AU	Australien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BB	Barbados	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BE	Belgien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BF	Burkina Faso	IE	Irland	PL	Polen
BG	Bulgarien	IT	Italien	PT	Portugal
BJ	Benin	JP	Japan	RO	Rumänien
BR	Brasilien	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
BY	Belarus	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CA	Kanada	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KR	Republik Korea	SG	Singapur
CG	Kongo	KZ	Kasachstan	SI	Slowenien
CH	Schweiz	LI	Liechtenstein	SK	Slowakei
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SN	Senegal
CM	Kamerun	LR	Liberia	SZ	Swasiland
CN	China	LK	Litauen	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
EE	Estland	MG	Madagaskar	UG	Uganda
ES	Spanien	ML	Mali	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	MN	Mongolei	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MR	Mauretanien	VN	Vietnam
GA	Gabon	MW	Malawi		

WO 97/12879

PCT/EP96/04204

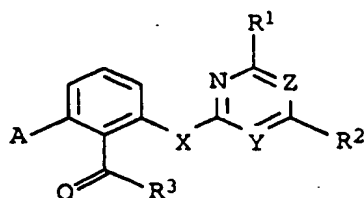
Heterocyclisch substituierte Salicylsäurederivate

Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft Salicylsäurederivate der Formel I

10



I

15 in der die Substituenten folgende Bedeutung haben:

A einen 5gliedrigen Heteroaromaten mit einem Sauerstoff-, Stickstoff- oder Schwefelatom oder mit ein bis vier Stickstoffatomen oder mit ein bis zwei Stickstoffatomen und zusätzlich einem Schwefel- oder Sauerstoffatom im Ring, welcher mindestens einen Rest -B-R⁵ trägt und zusätzlich einen oder mehrere der folgenden Substituenten tragen kann: Nitro, Halogen, Cyano, gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkylthio, Alkylsulfonyl, Alkylsulfinyl, Formyl oder einen Rest R⁵; einen 6gliedrigen Heteroaromaten mit zwei bis drei Stickstoffatomen im Ring, welcher mindestens einen Rest -B-R⁵ trägt und zusätzlich einen oder mehrere der folgenden Substituenten tragen kann: Nitro, Halogen, Cyano, gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkylthio, Alkylsulfonyl, Alkylsulfinyl, Formyl oder einen Rest R⁵;

B Sauerstoff, Schwefel, SO, SO₂;

35 X Sauerstoff oder Schwefel;

Y Stickstoff oder C-H;

Z Stickstoff oder eine Gruppierung C-R⁴;

40

R¹ Halogen, Alkyl, Halogenalkyl, Alkoxy, Halogenalkoxy, Alkylthio, Alkylamino und/oder Dialkylamino;

R² Halogen, Alkyl, Halogenalkyl, Alkoxy, Halogenalkoxy, Alkylthio, Alkylamino und/oder Dialkylamino;

45

WO 97/12879

PCT/EP96/04204

2

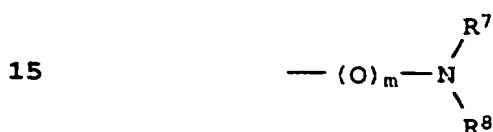
R³ Wasserstoff;

eine Succinyliminoxygruppe;

5 ein 5gliedriger Heteroaromat, enthaltend ein bis drei Stickstoffatome, welcher ein bis vier Halogenatome und/oder ein bis zwei der folgenden Reste tragen kann: Alkyl, Halogenalkyl, Alkoxy, Halogenalkoxy und/oder Alkylthio;

10 ein Rest OR⁶;

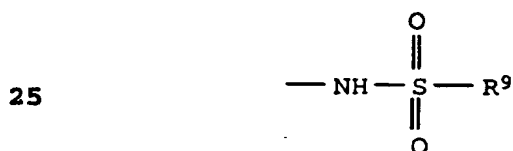
ein Rest



in dem R⁷ und R⁸ gleich oder unterschiedlich sein können und in dem m die Werte 0 oder 1 annehmen kann;

20

oder ein Rest



R⁴ Wasserstoff, Alkyl, Halogen;

30 R⁵ gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Dialkylamino oder gegebenenfalls substituiertes Phenyl;

R⁶ Wasserstoff, ein Alkalimetallkation, das Äquivalent eines Erdalkalimetallkations oder ein organisches Ammoniumion;

35

eine Alkylgruppe welche ein bis fünf Halogenatome und/oder einen oder zwei der folgenden Reste tragen kann: Alkoxy, Alkylthio, Cyano, Alkylcarbonyl, Alkoxycarbonyl, Cycloalkyl, ein Rest-O-N=CR¹⁰R¹¹, Phenyl, Phenoxy, oder Phenylcarbonyl, wobei die aromatischen Reste ihrerseits ein bis fünf Halogenatome und/oder ein bis drei der folgenden Reste tragen können: Alkyl, Halogenalkyl, Alkoxy, Halogenalkoxy und/oder Alkylthio;

40

45 eine Alkylgruppe, welche ein bis fünf Halogenatome tragen kann und einen 5gliedrigen Heteroaromaten, enthaltend ein bis drei Stickstoffatome, oder einen 5gliedrigen Hetero-

WO 97/12879

PCT/EP96/04204

3

aromaten enthaltend ein bis drei Stickstoffatome sowie
zusätzlich ein Schwefel- oder Sauerstoffatom im Ring,
welche ein bis vier Halogenatome und/oder ein bis zwei
der folgenden Reste tragen können: Alkyl, Halogenalkyl,
Alkoxy, Halogenalkoxy und/oder Alkylthio;

5

eine Alkylgruppe, welche in der 2-Position einen der
folgenden Reste trägt: Alkoxyimino, Alkenyloxyimino,
Halogenalkenyloxyimino oder Benzyloxyimino;

10

eine Alkenyl- oder eine Alkynylgruppe, wobei diese Grup-
pen ihrerseits ein bis fünf Halogenatome tragen können;

unsubstituiertes oder ein- bis dreifach durch Nitro,
Alkyl oder Alkoxy substituiertes oder ein- bis fünffach
durch Halogen substituiertes Phenyl;

15

ein Rest $-N=CR^{10}R^{11}$, in dem R^{10} und R^{11} gleich oder ver-
schieden sein können;

20

ein über ein Stickstoffatom gebundener 5gliedriger aroma-
tischer Heterocyclus mit ein bis vier Stickstoffatomen im
Ring oder ein über ein Stickstoffatom gebundener benzo-
kondensierter 5gliedriger aromatischer Heterocyclus mit
ein bis drei Stickstoffatomen im Ring, die von Halogen,
Alkyl, Halogenalkyl substituiert sein können;

25

R^7, R^8 Wasserstoff;

30

Alkyl, Alkenyl, Alkynyl, wobei diese Reste jeweils ein
bis fünf Halogenatome und/oder ein bis zwei der folgenden
Gruppen tragen können: Alkoxy, Alkylthio, Cyano, Alkyl-
carbonyl, Alkoxycarbonyl, bis-Dialkylamino, cyclo-Alkyl;

35

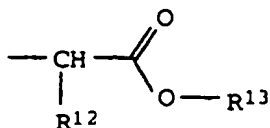
Phenyl oder substituiertes Phenyl;

gemeinsam eine zu einem Ring geschlossene Alkylenkette
oder gemeinsam eine zu einem Ring geschlossene Alkylen-
kette mit einem Heteroatom, das Sauerstoff, Schwefel oder
Stickstoff sein kann, die jeweils ein bis drei Alkyl-
substituenten tragen können;

40

oder eine Gruppe

45



5

R⁹ Alkyl oder Phenyl, die ein bis vier der folgenden Substituenten tragen können: Halogen, Nitro, Cyano, Alkyl;

10

R¹⁰, R¹¹ Alkyl, welches einen Phenylrest, eine Alkoxy- und/oder eine Alkylthiogruppe tragen kann, Cycloalkyl, Phenyl, gemeinsam eine Alkylenkette, welche ein bis fünf Alkylgruppen tragen kann und die durch eine Alkylenkette überbrückt sein kann;

15

R¹² Wasserstoff oder Alkyl, das durch Hydroxy-, Amino-, Hydrogensulfid-, Alkylthio-, Carboxy-, Carbamoyl, Guanidiny-, Phenyl-, Hydroxyphenyl-, Imidazolyl- oder Indolyl-Radikale substituiert sein kann oder zusammen mit R⁷ über eine Alkylenkette zu einem Ring verbunden ist;

20

R¹³ Alkyl, Alkenyl oder Alkinyl;

25 wobei

substituiertes Alkyl, substituiertes Alkoxy, substituiertes Alkylthio, substituiertes Alkylsulfinyl, substituiertes Alkylsulfonyl, substituiertes Alkylamino, substituiertes Dialkylamino
30 jeweils bedeuten, daß die Alkylgruppen durch ein bis zur maximal möglichen Zahl an Halogenatomen substituiert sein können und/oder ein bis drei der folgenden Reste tragen können: Nitro, Cyano, Halogenalkoxy, Alkylthio, Alkylamino, Dialkylamino, Alkylcarbonyl, Alkoxy-carbonyl, Phenyl, mit ein bis drei Halogenatomen
35 oder ein bis drei Methylgruppen substituiertes Phenyl, Phenoxy, mit ein bis drei Halogenatomen oder ein bis drei Methylgruppen substituiertes Phenoxy,

substituiertes Phenyl, substituiertes Phenoxy, substituiertes
40 Phenylthio, substituiertes Phenylsulfonyl jeweils bedeuten, daß der Phenylring ein bis fünf Halogenatome, ein bis drei Alkyl- oder Alkoxygruppen und/oder einen bis drei der folgenden Reste tragen kann: Nitro, Cyano, Halogenalkyl, Halogenalkoxy, Alkylthio, Alkylamino, Dialkylamino, Alkylcarbonyl, Alkoxy-carbonyl,
45 Phenyl, mit ein bis drei Halogenatomen oder ein bis drei Methylgruppen substituiertes Phenyl, Phenoxy, mit ein bis drei Halogenatomen oder ein bis drei Methylgruppen substituiertes Phenoxy.

WO 97/12879

PCT/EP96/04204

5

Bevorzugt sind Salicylsäurederivate der Formel I, in der die Substituenten folgendes bedeuten:

- A
5 einen 5gliedrigen Heteroaromaten mit einem Sauerstoff-, Stickstoff- oder Schwefelatom oder mit ein bis vier Stickstoffatomen oder mit ein bis zwei Stickstoffatomen und zusätzlich einem Schwefel- oder Sauerstoffatom im Ring, welcher mindestens einen Rest $-B-R^5$ trägt und zusätzlich einen oder mehrere der folgenden Substituenten
10 tragen kann: Nitro, Halogen, Cyano, gegebenenfalls substituiertes C_1-C_6 -Alkyl, C_1-C_4 -Alkylthio, C_1-C_4 -Alkylsulfonyl, C_1-C_4 -Alkylsulfinyl, Formyl oder einen Rest R^5 ; einen 6gliedrigen Heteroaromaten mit zwei bis drei Stickstoffatomen im Ring, welcher mindestens einen Rest $-B-R^5$
15 trägt und zusätzlich einen oder mehrere der folgenden Substituenten tragen kann: Nitro, Halogen, Cyano, gegebenenfalls substituiertes C_1-C_6 -Alkyl, C_1-C_4 -Alkylthio, C_1-C_4 -Alkylsulfonyl, C_1-C_4 -Alkylsulfinyl, Formyl oder einen Rest R^5 ; bevorzugt einen 5gliedrigen Heteroaromaten mit einem Sauerstoff-, Stickstoff- oder Schwefelatom oder mit ein bis vier Stickstoffatomen oder mit ein bis zwei
20 Stickstoffatomen und zusätzlich einem Schwefel- oder Sauerstoffatom im Ring, welcher mindestens einen Rest $-O-R^5$ trägt oder einen 6-gliedrigen Heteroaromaten mit zwei bis drei Stickstoffatomen im Ring, welcher mindestens einen Rest $-O-R^5$ trägt;
25
- B Sauerstoff, Schwefel, SO oder SO_2 ;
- 30 X Sauerstoff oder Schwefel;
- Y Stickstoff oder C-H, bevorzugt Stickstoff;
- Z Stickstoff oder eine Gruppierung C- R^4 , bevorzugt eine
35 Gruppierung C-H oder Stickstoff;
- R^1 Halogen, C_1-C_6 -Alkyl, C_1-C_4 -Halogenalkyl, C_1-C_4 -Alkoxy, C_1-C_4 -Halogenalkoxy, C_1-C_4 -Alkylthio, C_1-C_4 -Alkylamino und/oder Di- C_1-C_4 -alkylamino; bevorzugt Halogen,
40 C_1-C_4 -Alkyl, C_1-C_4 -Alkoxy, C_1-C_4 -Halogenalkoxy;
- R^2 Halogen, C_1-C_6 -Alkyl, C_1-C_4 -Halogenalkyl, C_1-C_4 -Alkoxy, C_1-C_4 -Halogenalkoxy, C_1-C_4 -Alkylthio, C_1-C_4 -Alkylamino und/oder Di- C_1-C_4 -alkylamino, bevorzugt Halogen,
45 C_1-C_4 -Alkyl, C_1-C_4 -Alkoxy, C_1-C_4 -Halogenalkoxy, besonders bevorzugt C_1-C_2 -Alkoxy und C_1-C_2 -Halogenalkoxy;

WO 97/12879

PCT/EP96/04204

6

R³ Wasserstoff;

eine Succinyliminooxygruppe;

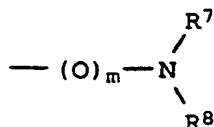
5 ein 5gliedriger Heteroaromat, enthaltend ein bis drei Stickstoffatome, welcher ein bis vier Halogenatome und/oder ein bis zwei der folgenden Reste tragen kann: C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkoxy und/oder C₁-C₄-Alkylthio;

10

ein Rest OR⁶;

ein Rest

15

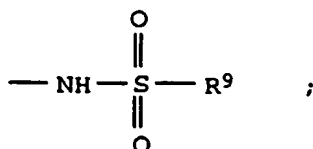


20

in dem R⁷ und R⁸ gleich oder unterschiedlich sein können und in dem m die Werte 0 oder 1 annehmen kann;

oder ein Rest

25



30

bevorzugt Wasserstoff, ein Rest OR⁶, ein Rest $\text{---}(\text{O})_m\text{---}\text{NR}^7\text{R}^8$, besonders bevorzugt ein Rest OR⁶;

R⁴

Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, Halogen;

R⁵

35

gegebenenfalls substituiertes C₁-C₆-Alkyl, Di-C₁-C₄-alkylamino oder gegebenenfalls substituiertes Phenyl; besonders bevorzugt gegebenenfalls substituiertes C₁-C₄-Alkyl;

R⁶

40

Wasserstoff, ein Alkalimetallkation, das Äquivalent eines Erdalkalimetallkations oder ein organisches Ammoniumion;

45

eine C₁-C₈-Alkylgruppe welche ein bis fünf Halogenatome und/oder einen oder zwei der folgenden Reste tragen kann: C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, Cyano, C₁-C₄-Alkylcarbonyl, C₁-C₄-Alkoxy carbonyl, C₃-C₆-Cycloalkyl, ein Rest-O-N=CR¹⁰R¹¹, in dem R¹⁰ und R¹¹ gleich oder verschieden sein können, Phenyl, Phenoxy, oder Phenylcarbonyl, wobei

WO 97/12879

PCT/EP96/04204

7

die aromatischen Reste ihrerseits ein bis fünf Halogenatome und/oder ein bis drei der folgenden Reste tragen können: C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkoxy und/oder C₁-C₄-Alkylthio;

5

eine C₁-C₆-Alkylgruppe, welche ein bis fünf Halogenatome tragen kann und einen 5gliedrigen Heteroaromaten, enthaltend ein bis drei Stickstoffatome, oder einen 5gliedrigen Heteroaromaten enthaltend ein bis drei Stickstoffatome sowie zusätzlich ein Schwefel- oder Sauerstoffatom im Ring, welche ein bis vier Halogenatome und/oder ein bis zwei der folgenden Reste tragen können: C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkoxy und/oder C₁-C₄-Alkylthio;

10

15

eine C₁-C₆-Alkylgruppe, welche in der 2-Position einen der folgenden Reste trägt: C₁-C₄-Alkoxyimino, C₁-C₄-Alkenyloxyimino, C₁-C₄-Halogenalkenyloxyimino oder Benzyloxyimino;

20

eine C₃-C₆-Alkenyl- oder eine C₃-C₆-Alkynylgruppe, wobei diese Gruppen ihrerseits ein bis fünf Halogenatome tragen können;

25

unsubstituiertes oder ein- bis dreifach durch Nitro, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes oder ein- bis fünffach durch Halogen substituiertes Phenyl;

30

ein Rest -N=CR¹⁰R¹¹, in dem R¹⁰ und R¹¹ gleich oder verschieden sein können;

35

ein über ein Stickstoffatom gebundener 5gliedriger aromatischer Heterocyclus mit ein bis vier Stickstoffatomen im Ring oder ein über ein Stickstoffatom gebundener benzokondensierter 5gliedriger aromatischer Heterocyclus mit ein bis drei Stickstoffatomen im Ring, die von Halogen, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl substituiert sein können;

R⁷, R⁸

Wasserstoff;

40

C₁-C₆-Alkyl, C₃-C₆-Alkenyl, C₃-C₆-Alkynyl, wobei diese Reste jeweils ein bis fünf Halogenatome und/oder ein bis zwei der folgenden Gruppen tragen können: C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, Cyano, C₁-C₄-Alkylcarbonyl, C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl, bis-Di-C₁-C₄-alkylamino, cyclo-C₃-C₆-Alkyl;

45

WO 97/12879

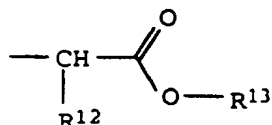
PCT/EP96/04204

8

Phenyl oder substituiertes Phenyl;

5 gemeinsam eine zu einem Ring geschlossene C₁-C₆-Alkylenkette oder gemeinsam eine zu einem Ring geschlossene C₁-C₆-Alkylenkette mit einem Heteroatom, das Sauerstoff, Schwefel oder Stickstoff sein kann, die jeweils ein bis drei C₁-C₄-Alkylsubstituenten tragen können; oder eine Gruppe

10



15 R⁹ C₁-C₆-Alkyl oder Phenyl, die ein bis vier der folgenden Substituenten tragen können: Halogen, Nitro, Cyano, C₁-C₄-Alkyl;

20 R¹⁰, R¹¹ C₁-C₆-Alkyl, welches einen Phenylrest, eine C₁-C₄-Alkoxy- und/oder eine C₁-C₄-Alkylthiogruppe tragen kann, C₃-C₆-Cycloalkyl, Phenyl, gemeinsam eine C₁-C₆-Alkylenkette, welche ein bis fünf C₁-C₄-Alkylgruppen tragen kann und die durch eine C₁-C₆-Alkylenkette überbrückt sein kann; besonders bevorzugt sind C₁-C₄-Alkyl, gemeinsam
25 eine C₁-C₅-Alkylenkette;

30 R¹² Wasserstoff oder C₁-C₆-Alkyl, das durch Hydroxy-, Amino-, Hydrogensulfid-, Alkylthio-, Carboxy-, Carbamoyl-, Guanidiny-, Phenyl-, Hydroxyphenyl-, Imidazolyl- oder Indolyl-Radikale substituiert sein kann oder zusammen mit R⁷ über eine C₁-C₄-Alkylenkette zu einem Ring verbunden ist;

35 R¹³ C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₄-Alkenyl oder C₁-C₄-Alkinyl;

wobei

substituiertes Alkyl, substituiertes Alkoxy, substituiertes Alkylthio, substituiertes Alkylsulfinyl, substituiertes Alkyl-
40 sulfonyl, substituiertes Alkylamino, substituiertes Dialkylamino jeweils bedeuten, daß die Alkylgruppen durch ein bis zur maximal möglichen Zahl an Halogenatomen substituiert sein können und/oder ein bis drei der folgenden Reste tragen können: Nitro, Cyano, Halogenalkoxy, Alkylthio, Alkylamino, Dialkylamino, Alkyl-
45 carbonyl, Alkoxy-carbonyl, Phenyl, mit ein bis drei Halogenatomen oder ein bis drei Methylgruppen substituiertes Phenyl, Phenoxy,

mit ein bis drei Halogenatomen oder ein bis drei Methylgruppen substituiertes Phenoxy, und

substituiertes Phenyl, substituiertes Phenoxy, substituiertes
 5 Phenylthio, substituiertes Phenylsulfonyl jeweils bedeuten, daß der Phenylring ein bis fünf Halogenatome, ein bis drei Alkyl- oder Alkoxygruppen und/oder einen bis drei der folgenden Reste tragen kann: Nitro, Cyano, Halogenalkyl, Halogenalkoxy, Alkylthio, Alkylamino, Dialkylamino, Alkylcarbonyl, Alkoxycarbonyl,
 10 Phenyl, mit ein bis drei Halogenatomen oder ein bis drei Methylgruppen substituiertes Phenyl, Phenoxy, mit ein bis drei Halogenatomen oder ein bis drei Methylgruppen substituiertes Phenoxy.

Bevorzugt sind Salicylsäurederivate der Formel I, in der der
 15 Substituent R^6 die folgende Bedeutung hat:

- R^6 Wasserstoff, ein Alkalimetallkation, das Äquivalent eines Erdalkalimetallkations oder ein organisches Ammoniumion;
- 20 eine C_1-C_4 -Alkylgruppe welche ein bis fünf Halogenatome und/oder einen oder zwei der folgenden Reste tragen kann: C_1-C_4 -Alkoxy, C_1-C_4 -Alkylthio, Cyano, C_1-C_4 -Alkylcarbonyl, C_1-C_4 -Alkoxycarbonyl, C_3-C_6 -Cycloalkyl, ein Rest- $O-N=CR^{10}R^{11}$, in dem R^{10} und R^{11} gleich oder verschieden
 25 sein können, Phenyl, Phenoxy, oder Phenylcarbonyl, wobei die aromatischen Reste ihrerseits ein bis fünf Halogenatome und/oder ein bis drei der folgenden Reste tragen können: C_1-C_4 -Alkyl, C_1-C_4 -Halogenalkyl, C_1-C_4 -Alkoxy, C_1-C_4 -Halogenalkoxy und/oder C_1-C_4 -Alkylthio;
- 30 eine C_2-C_4 -Alkenyl- oder eine C_2-C_4 -Alkynylgruppe, wobei diese Gruppen ihrerseits ein bis fünf Halogenatome tragen können;
- 35 unsubstituiertes oder ein- bis dreifach durch Nitro, Alkyl oder Alkoxy substituiertes oder ein- bis fünffach durch Halogen substituiertes Phenyl;
- 40 ein Rest $-N=CR^{10}R^{11}$, in dem R^{10} und R^{11} gleich oder verschieden sein können;

und die übrigen Substituenten die oben angegebene Bedeutung haben.

45 Weiterhin bevorzugt sind Salicylsäurederivate der Formel I, in der die Substituenten R^7 und R^8 die folgende Bedeutung haben:

WO 97/12879

PCT/EP96/04204

10

R⁷, R⁸ Wasserstoff;

C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkenyl, C₁-C₄-Alkynyl;

5 Phenyl oder substituiertes Phenyl;

gemeinsam eine zu einem Ring geschlossene C₁-C₆-Alkylenkette oder gemeinsam eine zu einem Ring geschlossene C₁-C₆-Alkylenkette mit einem Heteroatom, das Sauerstoff, Schwefel oder Stickstoff sein kann, die jeweils ein bis
10 drei Alkylsubstituenten tragen können;

und die übrigen Substituenten die oben angegebene Bedeutung haben.

15

Weiterhin bevorzugt sind Salicylsäurederivate der Formel I, in der der Substituent R⁶ die folgende Bedeutung hat:

R⁶ Wasserstoff, ein Alkalimetallkation, das Äquivalent eines
20 Erdalkalimetallkations oder ein organisches Ammoniumion;

eine C₁-C₂-Alkylgruppe welche ein bis fünf Halogenatome und/oder einen der folgenden Reste tragen kann: Alkoxy, Alkylthio, Phenyl;

25

und die übrigen Substituenten die oben angegebene Bedeutung haben.

Bevorzugt sind auch Salicylsäurederivate der Formel I, in der die
30 Substituenten R⁶, R⁷ und R⁸ die folgende Bedeutung haben.

R⁶ Wasserstoff, ein Alkalimetallkation, das Äquivalent eines
Erdalkalimetallkations oder ein organisches Ammoniumion;

35 eine C₁-C₄-Alkylgruppe welche ein bis fünf Halogenatome und/oder einen oder zwei der folgenden Reste tragen kann: C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, Cyano, C₁-C₄-Alkylcarbonyl, C₁-C₄-Alkoxy carbonyl, C₃-C₆-Cycloalkyl, ein Rest-
40 O-N=CR¹⁰R¹¹, in dem R¹⁰ und R¹¹ gleich oder verschieden sein können, Phenyl, Phenoxy, oder Phenylcarbonyl, wobei die aromatischen Reste ihrerseits ein bis fünf Halogenatome und/oder ein bis drei der folgenden Reste tragen können: C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkoxy und/oder C₁-C₄-Alkylthio;

45

WO 97/12879

PCT/EP96/04204

11

eine C₂-C₄-Alkenyl- oder eine C₂-C₄-Alkynylgruppe, wobei diese Gruppen ihrerseits ein bis fünf Halogenatome tragen können;

5 unsubstituiertes oder ein- bis dreifach durch Nitro, Alkyl oder Alkoxy substituiertes oder ein- bis fünffach durch Halogen substituiertes Phenyl;

10 ein Rest -N=CR¹⁰R¹¹, in dem R¹⁰ und R¹¹ gleich oder verschieden sein können;

R⁷, R⁸ Wasserstoff;

15 C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkenyl, C₁-C₄-Alkynyl;

Phenyl oder substituiertes Phenyl;

20 gemeinsam eine zu einem Ring geschlossene C₁-C₆-Alkylenkette oder gemeinsam eine zu einem Ring geschlossene C₁-C₆-Alkylenkette mit einem Heteroatom, das Sauerstoff, Schwefel oder Stickstoff sein kann, die jeweils ein bis drei Alkylsubstituenten tragen können;

25 und die übrigen Substituenten die oben angegebene Bedeutung haben.

Ebenso bevorzugt sind Salicylsäurederivate der Formel I, in der die Substituenten R⁶, R⁷ und R⁸ die folgende Bedeutung haben:

30 R⁶ Wasserstoff, ein Alkalimetallkation, das Äquivalent eines Erdalkalimetallkations oder ein organisches Ammoniumion;

35 eine C₁-C₂-Alkylgruppe welche ein bis fünf Halogenatome und/oder einen der folgenden Reste tragen kann: Alkoxy, Alkylthio, Phenyl;

R⁷, R⁸ Wasserstoff;

40 C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkenyl, C₁-C₄-Alkynyl;

Phenyl oder substituiertes Phenyl;

45 gemeinsam eine zu einem Ring geschlossene C₁-C₆-Alkylenkette oder gemeinsam eine zu einem Ring geschlossene C₁-C₆-Alkylenkette mit einem Heteroatom, das Sauerstoff,

WO 97/12879

PCT/EP96/04204

12

Schwefel oder Stickstoff sein kann, die jeweils ein bis drei Alkylsubstituenten tragen können;

und die übrigen Substituenten die oben angegebene Bedeutung
5 haben.

Besonders bevorzugt sind Salicylsäurederivate der Formel I, in der die Substituenten R¹, R² und Y die folgende Bedeutung haben:

10 R¹, R² Alkoxy und

Y Stickstoff

und die übrigen Substituenten die oben angegebene Bedeutung
15 haben.

Besonders bevorzugt sind auch Salicylsäurederivate der Formel I, in der die Substituenten R¹, R², Y und R³ die folgende Bedeutung haben:

20

R¹, R² Alkoxy,

Y Stickstoff und

25 Z C-H;

R³ Hydroxyl

und die übrigen Substituenten die oben angegebene Bedeutung
30 haben.

Ganz besonders bevorzugt sind Salicylsäurederivate der Formel I, in der die Substituenten R¹, R², Y, R³ und A die folgende Bedeutung haben:

35

R¹, R² Alkoxy,

Y Stickstoff,

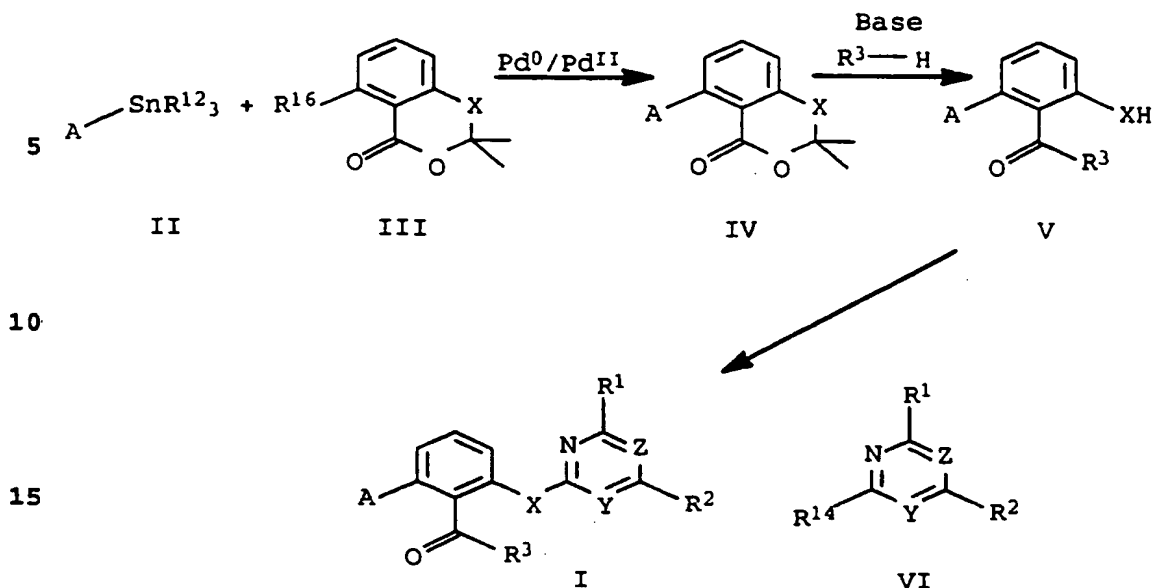
40 R³ Hydroxyl und

A einen 5gliedrigen Heteroaromaten mit einem Sauerstoff-, Stickstoff- oder Schwefelatom oder mit ein bis vier Stickstoffatomen oder mit ein bis zwei Stickstoffatomen und zusätzlich einem Schwefel- oder Sauerstoffatom im Ring, welcher mindestens einen Rest -B-R⁵ trägt und zusätzlich einen oder mehrere der folgenden Substituenten
45

WO 97/12879

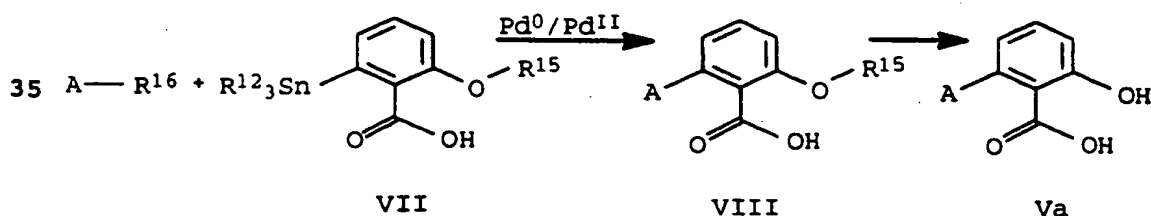
PCT/EP96/04204

14



Die Reste haben die oben angegebene Bedeutung, R^{12} steht für C_1 - C_6 -Alkyl und C_1 - C_6 -Cycloalkyl, R^{16} steht für ein Halogenatom, bevorzugt Brom oder Iod, oder eine Trifluormethylsulfonyloxygruppe, R^{14} ist eine nucleofuge Abgangsgruppe wie Halogen, Alkyl- oder Arylsulfonyl.

25 Des weiteren kann man ein Derivat $A-R^{16}$ mit einer zinnsubstituierten Benzoesäure der Formel VII, in der R^{15} gegebenenfalls substituiertes Benzyl, C_1 - C_4 -Alkyl, Dihydropyranyl, Trialkylsilyl, Alkoxyalkyl sowie Dialkoxyalkyl bedeutet, unter Palladium-Katalyse zur Reaktion bringen und die resultierende Benzoesäure VIII in an sich bekannter Weise in die Salicylsäuren Va mit $R^3 =$ Wasserstoff überführen:



40 Bei den beiden oben aufgeführten Verfahren wird jeweils eine katalytisch wirksame Palladiumverbindung eingesetzt. Dabei sind beliebige Palladiumsalze oder -Komplexe geeignet, die in der Reaktionsmischung zumindest teilweise löslich sind. Die Oxidationsstufe des Palladiums kann 0 oder 2 betragen. Bei den Palladiumsalzen kommen u.a. folgende Gegenionen in Betracht: Chlorid, Bromid, Iodid, Sulfat, Acetat, Trifluoracetat, Acetylacetonat oder Hexafluoro-2,4-pentadionat. Es können viele ver-

15

schiedene Palladiumkomplexe verwendet werden. Voraussetzung ist lediglich, daß die Liganden am Palladium unter den Reaktionsbedingungen vom Substrat verdrängt werden können. Besonders geeignet sind Phosphinliganden wie z.B. Aryl-Alkylphosphine wie u.a. Methyldiphenylphosphin, Isopropyldiphenylphosphin, Triarylphosphine wie u.a. Triphenylphosphin, Tritolylphosphin, Trixylylphosphin, Trihetarylphosphine wie Trifurylphosphin oder dimere Phosphine. Gut geeignet sind auch olefinische Liganden wie u.a. Dibenzylidenaceton oder seine Salze, Cycloocta-1,5-dien oder

10 Amine wie Trialkylamine (z.B. Triethylamin, Tetramethylethylen-diamin, N-Methylmorpholin) oder Pyridin.

Man kann den verwendeten Komplex direkt bei der Reaktion einsetzen. So kann man z.B. mit Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0),

15 Bistriphenylphosphinpalladiumdichlorid, Bistriphenylphosphin-palladiumdiacetat, einem Dibenzylidenaceton-Palladium(0)-Komplex, Tetrakis(methyldiphenyl phosphin)palladium(0) oder Bis(1,2-di-phenylphosphinoethan)palladiumdichlorid verfahren. Man kann auch ein Palladiumsalz und zusätzlich einen geeigneten Liganden ver-

20 wenden, die dann erst in situ den katalytisch aktiven Komplex bilden. Diese Vorgehensweise bietet sich z.B. bei den oben genannten Salzen und Phosphinliganden wie z.B. Trifurylphosphin oder Tritolylphosphin an. Auch können Palladiumkomplexe wie z.B. Tris(dibenzyliden aceton)dipalladium, Bis(dibenzylidenaceton)-

25 palladium oder 1,5-Cyclooctadienpalladiumdichlorid durch die Zugabe von Liganden wie z.B. Trifurylphosphin oder Tritolyl-phosphin weiter aktiviert werden.

Üblicherweise werden 0.001 bis 10 mol-%, insbesondere 0.005 bis

30 5 mol-% der Palladiumverbindung (Salz oder Komplex), bezogen auf die Verbindungen II bzw. VII verwendet. Höhere Mengen sind möglich aber eher unwirtschaftlich. Die Menge von II bzw. VII bezogen auf die Reaktionspartner III bzw. A-R¹³ liegt im allgemeinen bei 0.8 bis 3, bevorzugt bei 0.95 bis 1.5 Moläquivalenten.

35 Für die Reaktion sind alle Lösungsmittel geeignet, die nicht selbst mit den verwendeten Substraten reagieren. Polare Lösungsmittel beschleunigen die Reaktion. Besonders geeignet sind Ether wie Diethylether, Methyl-tert.-butylether, Dimethoxyethan, Tetrahydrofuran, Dioxan, Amide wie Dimethylformamid, Dimethylacetamid,

40 N-Methylpyrrolidon, Dimethylpropylenharnstoff oder Amine wie Triethylamin. Vorteilhaft ist oftmals die Verwendung von Mischungen z.B. von Ethern mit Amiden. Auch Alkylalkohole und Wasser können als Mischungspartner in Frage kommen, besonders, wenn der Rest B ein Boratom enthält. Die Zugabe von Tetraalkylammoniumhalogeniden

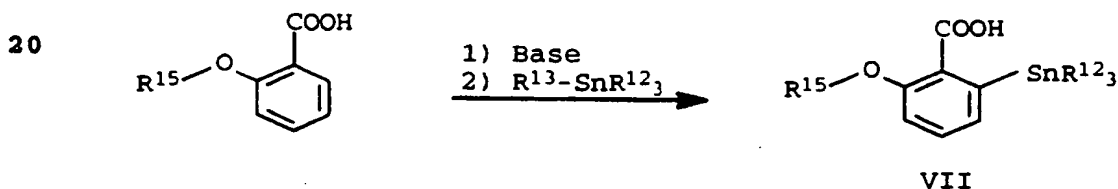
45 oder Alkalimetallhalogeniden wie z.B. Lithiumchlorid ist oft hilfreich und insbesondere anzuraten, wenn Z für einen Sulfonyl-oxyrest steht. Besonders wenn der Rest B ein Boratom enthält,

16

ist es oft nützlich, eine organische oder anorganische Base wie Kaliumcarbonat, Natriumcarbonat, Calciumcarbonat, Calciumhydroxid, Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Kaliumphosphat, Natriumphosphat, Pyridin oder ein Amin wie Triethylamin zuzusetzen.

Die Reaktionstemperatur liegt zwischen -20 und 200°C, bevorzugterweise zwischen 50 und 160°C. Die Reaktionszeiten betragen üblicherweise zwischen einigen Minuten und 50 Stunden, meist 0.5 bis 10 Stunden. Bei der Verwendung niedrig siedender Lösungsmittel ist es manchmal nützlich, die Umsetzung unter Eigendruck im Autoklaven durchzuführen.

Die Herstellung der organischen Zinnverbindungen der Formel VII erfolgt, indem die zugrunde liegende Benzoesäure mit einer geeigneten Base bei tiefen Temperaturen metalliert und anschließend mit einer Trialkylzinnverbindung zu VII umgesetzt:



25

Als Basen kommen dabei vor allem Cycloalkyl- oder Alkyl-Lithium-Verbindungen in Frage, besonders bieten sich die im Handel erhältlichen Isomeren des Butyl- und Hexyllithiums an. Es ist oftmals zweckmäßig zur Förderung der Metallierung einen Hilfsstoff zuzusetzen. Dafür kommen Ether, Alkoholate wie z.B. Kalium-tert.-butylat oder Amine wie Tetramethylethyldiamin in Frage. Die Metallierung kann bei Temperaturen von (-130)°C bis 0°C, bevorzugt zwischen (-100) und (-50)°C erfolgen. Alle üblicherweise bei Metallierungen verwendeten Lösungsmittel kommen auch für diese Reaktion in Betracht, besonders bieten sich Diethylether, Methyl-tert.-butylether, Tetrahydrofuran sowie einfache Kohlenwasserstoffe an, wobei es günstig sein kann, Mischungen dieser Stoffe zu verwenden. Die Reaktionszeiten für die Metallierung können zwischen wenigen Minuten und einigen Stunden betragen. Anschließend gibt man die Trialkylzinnverbindung zu, wobei R¹³ für die üblichen Abgangsgruppen, bevorzugt Chlor oder Brom steht. Für die Temperatur bei der Zugabe und die anschließende Reaktionszeit gilt das oben Beschriebene. Anschließend kann man eine wäßrige oder nichtwäßrige Aufarbeitung anschließen, wobei es sich im ersten Fall als nützlich erweisen kann, den pH-Wert der wäßrigen Phase mit einem Puffer konstant zu halten. Gegebenenfalls steigert es die Ausbeute erheblich, wenn man vor der Aufarbeitung

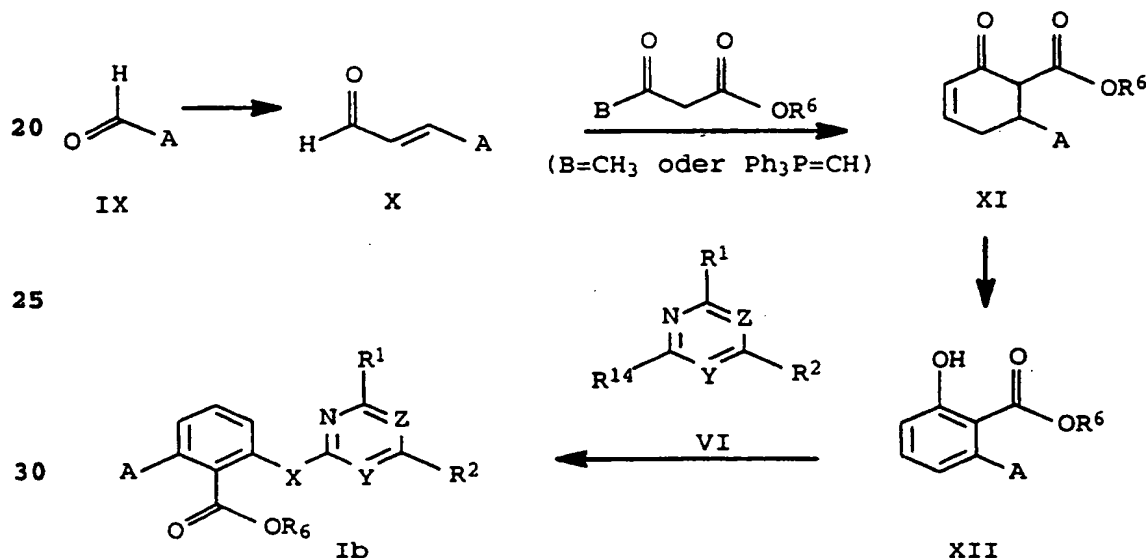
WO 97/12879

PCT/EP96/04204

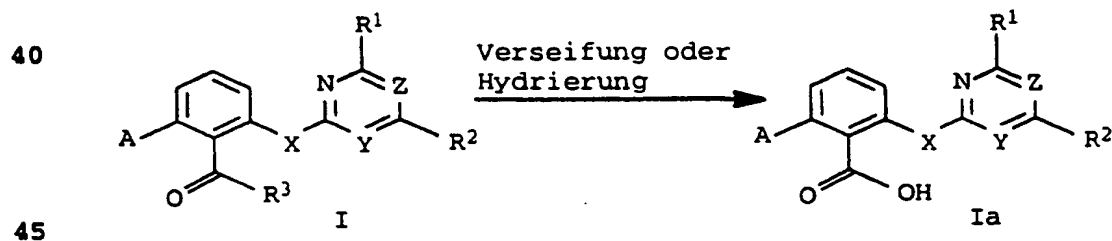
17

noch bei tiefen Temperaturen einen Stoff zusetzt, der geeignet ist, überschüssige Base zu zerstören. Dafür kommen beispielsweise Kohlendioxid, Wasser, Alkyl- oder Benzylhalogenide in Frage. Falls erforderlich lassen sich die organischen Zinnverbindungen der Formel 1 beispielsweise durch Chromatographie an Kieselgel weiter reinigen. Sie erweisen sich bei der Aufarbeitung auch als gegen Wasser bei verschiedenen pH-Werten stabil und sind bei Raumtemperatur lagerfähig.

10 Eine weitere Möglichkeit, Wirkstoffe der Formel I darzustellen, besteht darin, eine heterocyclische Formylverbindung IX nach bekannten Methoden in den entsprechenden Crotonaldehyd X umzuwandeln, der dann auf bekannte Weise (EP 402 751) über das Cyclohexenon XI und das Salicylsäurederivat XII zum Wirkstoff umge-
15 setzt wird.

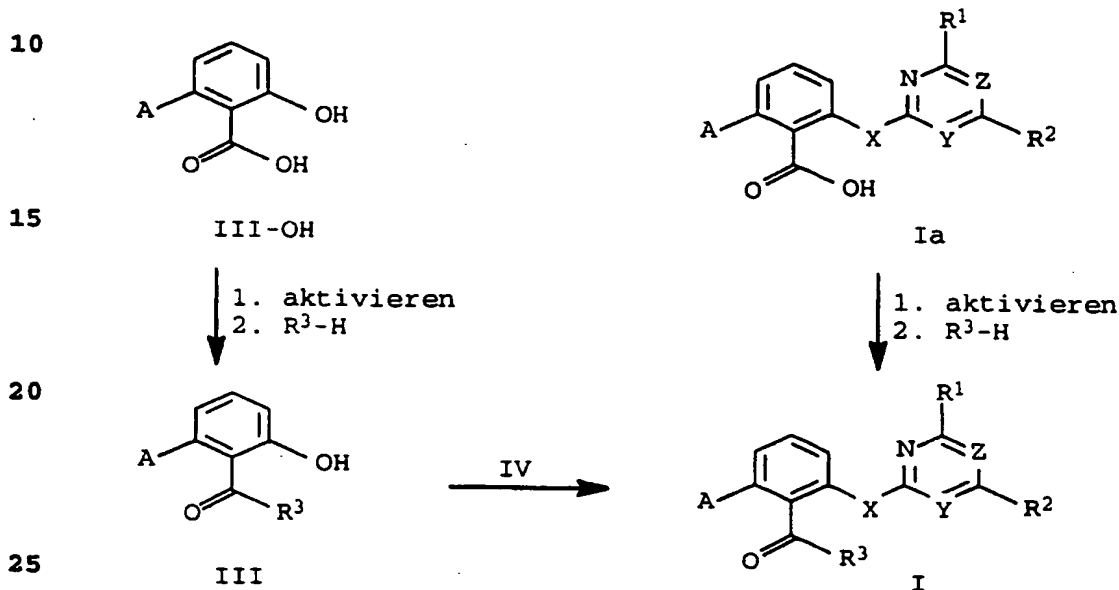


Benzoessäurederivate, d.h. Verbindungen I, in denen R³ eine OH-
35 Gruppe bedeutet, kann man auch dadurch darstellen, daß man eine geeignete Vorstufe I, in der R³ für OR⁶ steht durch Verseifung oder Hydrierung in die freie Säure Ia umwandelt.



18

Verbindungen der Formel I kann man auch synthetisieren, indem man von den freien Säuren Ia, d.h. Substanzen in denen R³ für OH steht, ausgeht und sie in eine aktivierte Form wie ein Halogenid oder ein Imidazolid überführt und diese dann mit einem Nucleophil R³-H ggfs. in Gegenwart einer Base zur Reaktion bringt. Alternativ kann man auch zunächst die Salicylsäuren III aktivieren und die resultierenden Derivate V dann mit Heterocyclen IV zu den Wirkstoffen I umsetzen.



In der Beschreibung haben die genannten Substituenten bevorzugt folgende Bedeutung:

30 C₁-C₄-Alkyl: Methyl, Ethyl, 1-Propyl, 2-Propyl, 1-Butyl, 2-Butyl, 2-Methyl-propyl, 1,1-Dimethyl-ethyl;

C₁-C₆-Alkyl: C₁-C₄-Alkyl sowie 1-Pentyl, 2-Pentyl, 3-Pentyl, 2-Methyl-butyl, 3-Methyl-butyl, 2-Methyl-2-butyl, 3-Methyl-2-butyl, 1,1-Dimethyl-propyl, 1,2-Dimethyl-propyl, 2,2-Dimethyl-propyl, 1-Hexyl, 2-Hexyl, 3-Hexyl, 2-Methyl-pentyl, 3-Methyl-pentyl, 4-Methyl-pentyl, 2-Methyl-2-pentyl, 3-Methyl-2-pentyl, 4-Methyl-2-pentyl, 2-Methyl-3-pentyl, 3-Methyl-3-pentyl, 2,2-Dimethyl-butyl, 2,3-Dimethyl-butyl, 3,3-Dimethyl-butyl, 3,3-Dimethyl-2-butyl, 2-Ethyl-butyl, 1,1,2-Trimethyl-propyl, 1,2,2-Trimethyl-propyl, insbesondere Methyl, Ethyl, Propyl, 2-Propyl, Butyl, 2-Butyl, 1,1-Dimethyl-ethyl, Pentyl, 2,2-Dimethyl-propyl, Hexyl;

45 C₁-C₄-Halogenalkyl: Chlormethyl, Difluormethyl, Dichlormethyl, Trifluormethyl, Trichlormethyl, Chlordifluormethyl, 1-Fluorethyl, 2-Fluorethyl, 2,2-Difluorethyl, 1,1,2,2-Tetrafluorethyl,

19

2,2,2-Trifluorethyl, 2-Chlor-1,1,2-trifluorethyl und Pentafluorethyl, Decafluorbutyl, 1,1-Bis-trifluormethyl-2,2,2-trifluorethyl, bevorzugt Difluormethyl, Trifluormethyl, Trichlormethyl und Chlordifluormethyl;

5

C₃-C₈-Cycloalkyl: Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl, Cyclooctyl, besonders bevorzugt Cyclopropyl, Cyclopentyl und Cyclohexyl;

10 C₃-C₁₂-Cycloalkyl: C₃-C₈-Cycloalkyl sowie Cyclononyl, Cyclodecyl, Cycloundecyl und Cyclododecyl, besonders bevorzugt Cyclopropyl, Cyclopentyl und Cyclohexyl;

C₁-C₄-Alkylcarbonyl: Acetyl, Propionyl, 1-Propylcarbonyl,

15 2-Propylcarbonyl, 1-Butylcarbonyl, 2-Butylcarbonyl, 2-Methylpropylcarbonyl, 1,1-Dimethyl-ethylcarbonyl;

C₁-C₄-Alkoxy carbonyl: Ethoxy carbonyl, Propoxy carbonyl, 1-Propyloxy carbonyl, 2-Propyloxy carbonyl, 1-Butyloxy carbonyl, 2-Butyloxy carbonyl, 2-Methyl-propyloxy carbonyl, 1,1-Dimethyl-ethoxy carbonyl;

20

C₃-C₆-Alkenyl: Propenyl, 1-Butenyl, 2-Butenyl, 2-Methyl-propenyl, Pentenyl, 2-Pentenyl, 2-Methyl-butenyl, 3-Methyl-butenyl, 25 2-Methyl-2-butenyl, Hexenyl, 2-Hexenyl, 3-Hexenyl, 2-Methyl-pentenyl, 3-Methyl-pentenyl, 4-Methyl-pentenyl, 2-Methyl-2-pentenyl, 3-Methyl-2-pentenyl, 4-Methyl-2-pentenyl, 2,3-Dimethyl-butenyl, 2-Ethyl-butenyl, 3,3-Dimethyl-butenyl, 2,3-Dimethyl-2-butenyl;

30

C₃-C₆-Alkynyl: Propinyl, Butinyl, 2-Butinyl, Pentinyl, 2-Pentinyl, 3-Methylbutinyl, Hexinyl, 2-Hexinyl, 3-Hexinyl, 3-Methyl-pentinyl, 4-Methyl-pentinyl, 4-Methyl-2-pentinyl;

35 C₁-C₄-Alkoxy: Methoxy, Ethoxy, Propoxy, 1-Methylethoxy, Butoxy, 2-Butoxy, 1-Methylpropoxy, 2-Methylpropoxy, 1,1-Dimethylethoxy, insbesondere Methoxy, Ethoxy, 1-Methylethoxy;

C₁-C₆-Alkoxy: C₁-C₄-Alkoxy sowie Pentoxy, 2-Pentoxy, 3-Pentoxy,

40 1-Methylbutoxy, 2-Methylbutoxy, 3-Methylbutoxy, 2-Methyl-2-butoxy, 3-Methyl-2-butoxy, 1,1-Dimethyl-propoxy, 1,2-Dimethyl-propoxy, 2,2-Dimethyl-propoxy, 1-Hexoxy, 2-Hexoxy, 3-Hexoxy, 2-Methyl-pentoxy, 3-Methyl-pentoxy, 4-Methyl-pentoxy, 2-Methyl-2-pentoxy, 3-Methyl-2-pentoxy, 4-Methyl-2-pentoxy, 2-Methyl-3-pentoxy, 3-Methyl-3-pentoxy, 2,2-Dimethyl-butoxy, 2,3-Dimethyl-butoxy, 3,3-Dimethyl-butoxy, 2,3-Dimethyl-2-butoxy,

45

WO 97/12879

PCT/EP96/04204

20

3,3-Dimethyl-2-butoxy, insbesondere Methoxy, Ethoxy, 1-Methylethoxy;

5 C₁-C₈-Alkoxy: C₁-C₆-Alkoxy sowie Heptoxy, Octoxy, 2-Ethylhexoxy;

C₁-C₄-Halogenalkoxy: Difluormethoxy, Trifluormethoxy, Chlor-
difluormethoxy, 1-Fluorethoxy, 2-Fluorethoxy, 2,2-Difluorethoxy,
1,1,2,2-Tetrafluorethoxy, 2,2,2-Trifluorethoxy, 2-Chlor-1,1,2-
trifluorethoxy und Pentafluorethoxy, 1,1,2,3,3,3-Hexafluor-
10 propoxy, Heptafluor-propoxy, Decafluorbutoxy, 1,1-Bis-trifluor-
methyl-2,2,2-trifluorethoxy, bevorzugt Difluormethoxy, Trifluor-
methoxy und Chlordifluormethoxy;

15 C₁-C₁₂-Cycloalkoxy: Cyclopropoxy, Cyclobutoxy, Cyclopentoxy,
Cyclohexyloxy, Cycloheptyloxy, Cyclooctyloxy, Cyclononyloxy,
Cyclodecyloxy, Cycloundecyloxy und Cyclododecyloxy besonders
bevorzugt Cyclopropoxy, Cyclopentoxy und Cyclohexyloxy;

20 C₁-C₄-Alkylcarbonyloxy: Acetoxy, Propionyloxy, 1-Propylcarbonyl-
oxy, 2-Propylcarbonyloxy, 1-Butylcarbonyloxy, 2-Butylcarbonyloxy,
2-Methyl-propylcarbonyloxy, 1,1-Dimethyl-ethylcarbonyloxy;

25 C₁-C₄-Alkylthio: Methylthio, Ethylthio, Propylthio, 1-Methylethyl-
thio, Butylthio, 2-Butylthio, 1-Methylpropylthio, 2-Methylpropyl-
thio, 1,1-Dimethylethylthio, insbesondere Methylthio, Ethylthio,
1-Methylethylthio;

30 C₁-C₄-Alkylsulfinyl: Methylsulfinyl, Ethylsulfinyl, Propyl-
sulfinyl, 1-Methylethylsulfinyl, Butylsulfinyl, 2-Butylsulfinyl,
1-Methylpropylsulfinyl, 2-Methylpropylsulfinyl, 1,1-Dimethyl-
ethylsulfinyl, insbesondere Methylsulfinyl, Ethylsulfinyl,
1-Methylethylsulfinyl;

35 C₁-C₄-Alkylsulfonyl: Methylsulfonyl, Ethylsulfonyl, Propyl-
sulfonyl, 1-Methylethylsulfonyl, Butylsulfonyl, 2-Butylsulfonyl,
1-Methylpropylsulfonyl, 2-Methylpropylsulfonyl, 1,1-Dimethyl-
ethylsulfonyl, insbesondere Methylsulfonyl, Ethylsulfonyl,
1-Methylethylsulfonyl;

40 C₁-C₄-Alkylamino: Methylamino, Ethylamino, Propylamino, 1-Methyl-
ethylamino, Butylamino, 2-Butylamino, 1-Methylpropylamino,
2-Methylpropylamino, 1,1-Dimethylethylamino, insbesondere Methyl-
amino, Ethylamino, 1-Methylethylamino;

45 Di-C₁-C₄-Alkylamino: Dimethylamino, N-Methyl-N-ethylamino,
Diethylamino, N-Methyl-N-propylamino, N-Ethyl-N-propylamino,
Dipropylamino, Diisopropylamino, N-Isopropyl-N-methylamino,

22

In Abhängigkeit von der jeweiligen Applikationsmethode können die Verbindungen I bzw. sie enthaltende Mittel noch in einer weiteren Zahl von Kulturpflanzen zur Beseitigung unerwünschter Pflanzen eingesetzt werden. In Betracht kommen beispielsweise folgende

5 Kulturen:

- Allium cepa, Ananas comosus, Arachis hypogaea, Asparagus officinalis, Beta vulgaris ssp. altissima, Beta vulgaris ssp. rapa, Brassica napus var. napus, Brassica napus var. napobrassica, Brassica rapa var. silvestris, Camellia sinensis,
- 10 Carthamus tinctorius, Carya illinoensis, Citrus limon, Citrus sinensis, Coffea arabica (Coffea canephora, Coffea liberica), Cucumis sativus, Cynodon dactylon, Daucus carota, Elaeis guineensis, Fragaria vesca, Glycine max, Gossypium hirsutum, (Gossypium arboreum, Gossypium herbaceum, Gossypium vitifolium),
- 15 Helianthus annuus, Hevea brasiliensis, Hordeum vulgare, Humulus lupulus, Ipomoea batatas, Juglans regia, Lens culinaris, Linum usitatissimum, Lycopersicon lycopersicum, Malus ssp., Manihot esculenta, Medicago sativa, Musa ssp., Nicotiana tabacum (N.rustica), Olea europaea, Oryza sativa, Phaseolus lunatus,
- 20 Phaseolus vulgaris, Picea abies, Pinus ssp., Pisum sativum, Prunus avium, Prunus persica, Pyrus communis, Ribes sylvestre, Ricinus communis, Saccharum officinarum, Secale cereale, Solanum, tuberosum, Sorghum bicolor (s. vulgare), Theobroma cacao, Tri-folium pratense, Triticum aestivum, Triticum durum, Vicia faba,
- 25 Vitis vinifera, Zea mays.

Darüber hinaus können die Verbindungen I auch in Kulturen, die durch Züchtung einschließlich gentechnischer Methoden gegen die Wirkung von Herbiziden tolerant sind, verwandt werden.

30

Die Applikation der herbiziden Mittel bzw. der Wirkstoffe kann im Vorauf- oder im Nachaufverfahren erfolgen. Sind die Wirkstoffe für gewisse Kulturpflanzen weniger verträglich, so können Ausbringungstechniken angewandt werden, bei welchen die

35 herbiziden Mittel mit Hilfe der Spritzgeräte so gespritzt werden, daß die Blätter der empfindlichen Kulturpflanzen nach Möglichkeit nicht getroffen werden, während die Wirkstoffe auf die Blätter darunter wachsender unerwünschter Pflanzen oder die unbedeckte Bodenfläche gelangen (post-directed, lay-by).

40

Die Verbindungen I bzw. die sie enthaltenden herbiziden Mittel können beispielsweise in Form von direkt versprühbaren wäßrigen Lösungen, Pulvern, Suspensionen, auch hochprozentigen wäßrigen, öligen oder sonstigen Suspensionen oder Dispersionen, Emulsionen,

45 Öldispersionen, Pasten, Stäubemitteln, Streumitteln oder Granu-laten durch Versprühen, Vernebeln, Verstäuben, Verstreuen oder Gießen angewendet werden. Die Anwendungsformen richten sich nach

23

den Verwendungszwecken; sie sollten in jedem Fall möglichst die feinste Verteilung der erfindungsgemäßen Wirkstoffe gewährleisten.

- 5 Als inerte Zusatzstoffe kommen im Wesentlichen in Betracht: Mineralölfraktionen von mittlerem bis hohem Siedepunkt, wie Kerosin oder Dieselöl, ferner Kohlenteeröle sowie Öle pflanzlichen oder tierischen Ursprungs, aliphatische, cyclische und aromatische Kohlenwasserstoffe, z.B. Paraffin, Tetrahydronaphthalin,
- 10 alkylierte Naphthaline oder deren Derivate, alkylierte Benzole oder deren Derivate, Alkohole wie Methanol, Ethanol, Propanol, Butanol, Cyclohexanol, Ketone wie Cyclohexanon oder stark polare Lösungsmittel, z.B. Amine wie N-Methylpyrrolidon oder Wasser.
- 15 Wäßrige Anwendungsformen können aus Emulsionskonzentraten, Suspensionen, Pasten, netzbaren Pulvern oder wasserdispergierbaren Granulaten durch Zusatz von Wasser bereitet werden. Zur Herstellung von Emulsionen, Pasten oder Öldispersionen können die Substrate als solche oder in einem Öl oder Lösungsmittel gelöst,
- 20 mittels Netz-, Haft-, Dispergier- oder Emulgiermittel in Wasser homogenisiert werden. Es können aber auch aus wirksamer Substanz, Netz-, Haft-, Dispergier- oder Emulgiermittel und eventuell Lösungsmittel oder Öl bestehende Konzentrate hergestellt werden, die zur Verdünnung mit Wasser geeignet sind.
- 25 Als oberflächenaktive Stoffe (Adjuvantien) kommen die Alkali-, Erdalkali-, Ammoniumsalze von aromatischen Sulfonsäuren, z.B. Lignin-, Phenol-, Naphthalin- und Dibutylnaphthalinsulfonsäure, sowie von Fettsäuren, Alkyl- und Alkylarylsulfonaten, Alkyl-,
- 30 Laurylether- und Fettalkoholsulfaten, sowie Salze sulfatierter Hexa-, Hepta- und Octadecanolen sowie von Fettalkoholglykoether, Kondensationsprodukte von sulfoniertem Naphthalin und seiner Derivate mit Formaldehyd, Kondensationsprodukte des Naphthalins bzw. der Naphthalinsulfonsäuren mit Phenol und Formaldehyd, Poly-
- 35 oxyethylenoctylphenoether, ethoxyliertes Isooctyl-, Octyl- oder Nonylphenol, Alkylphenyl-, Tributylphenylpolyglykoether, Alkylarylpolyetheralkohole, Isotridecylalkohol, Fettalkoholethylenoxid-Kondensate, ethoxyliertes Rizinusöl, Polyoxyethylenalkylether oder Polyoxypropylenalkylether, Laurylalkoholpolyglykol-
- 40 etheracetat, Sorbitester, Lignin-Sulfitablaugen oder Methylcellulose in Betracht.
- Pulver-, Streu- und Stäubemittel können durch Mischen oder gemeinsames Vermahlen der wirksamen Substanzen mit einem festen
- 45 Trägerstoff hergestellt werden.

WO 97/12879

PCT/EP96/04204

24

Granulate, z.B. Umhüllungs-, Imprägnierungs- und Homogengranulate können durch Bindung der Wirkstoffe an feste Trägerstoffe hergestellt werden. Feste Trägerstoffe sind Mineralerden wie Kieselsäuren, Kieselgele, Silikate, Talkum, Kaolin, Kalkstein, Kalk, 5 Kreide, Bolus, Löß, Ton, Dolomit, Diatomeenerde, Calcium- und Magnesiumsulfat, Magnesiumoxid, gemahlene Kunststoffe, Düngemittel, wie Ammoniumsulfat, Ammoniumphosphat, Ammoniumnitrat, Harnstoffe und pflanzliche Produkte wie Getreidemehl, Baumrinden-, Holz- und Nußschalenmehl, Cellulosepulver oder andere 10 feste Trägerstoffe.

Die Konzentrationen der Wirkstoffe I in den anwendungsfertigen Zubereitungen können in weiten Bereichen variiert werden. Die Formulierungen enthalten im allgemeinen 0,001 bis 98 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,1 bis 95 Gew.-%, Wirkstoff. Die Wirkstoffe 15 werden dabei in einer Reinheit von 90 % bis 100 %, vorzugsweise 95 % bis 100 % (nach NMR-Spektrum) eingesetzt.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen I können beispielsweise wie 20 folgt formuliert werden:

I 20 Gewichtsteile der Verbindung Nr. 50 werden in einer Mischung gelöst, die aus 80 Gewichtsteilen alkyliertem Benzol, 10 Gewichtsteilen des Anlagerungsproduktes von 25 8 bis 10 mol Ethylenoxid an 1 mol Ölsäure-N-monoethanolamid, 5 Gewichtsteilen Calciumsalz der Dodecylbenzolsulfonsäure und 5 Gewichtsteilen des Anlagerungsproduktes von 40 mol Ethylenoxid an 1 mol Ricinusöl besteht. Durch Ausgießen und feines Verteilen der Lösung in 100000 Gewichtsteilen Wasser erhält man eine wäßrige Dispersion, die 30 0,02 Gew.-% des Wirkstoffs enthält.

II 20 Gewichtsteile der Verbindung Nr. 5 werden in einer Mischung gelöst, die aus 40 Gewichtsteilen Cyclohexanon, 35 30 Gewichtsteilen Isobutanol, 20 Gewichtsteilen des Anlagerungsproduktes von 407 mol IsooctylphenolEthylenoxid an 1 mol Isooctylphenol und 10 Gewichtsteilen des Anlagerungsproduktes 40 mol Ethylenoxid an 1 mol Ricinusöl besteht. Durch Eingießen und feines Verteilen der Lösung 40 in 100000 Gewichtsteilen Wasser erhält man eine wäßrige Dispersion, die 0,02 Gew.-% des Wirkstoffs enthält.

III 20 Gewichtsteile des Wirkstoffs Nr. 3 werden in einer Mischung gelöst, die aus 25 Gewichtsteilen Cyclohexanon, 45 65 Gewichtsteilen einer Mineralölfraction vom Siedepunkt 210 bis 280°C und 10 Gewichtsteilen des Anlagerungsproduktes von 40 mol Ethylenoxid an 1 mol Ricinusöl

WO 97/12879

PCT/EP96/04204

25

besteht. Durch Eingießen und feines Verteilen der Lösung in 100000 Gewichtsteilen Wasser erhält man eine wäßrige Dispersion, die 0,02 Gew.-% des Wirkstoffs enthält.

- 5 IV 20 Gewichtsteile des Wirkstoffs Nr. 6 werden mit 3 Gewichtsteilen des Natriumsalzes der Diisobutyl-naphthalinsulfonsäure, 17 Gewichtsteilen des Natriumsalzes einer Ligninsulfonsäure aus einer Sulfit-Ablauge und 60 Gewichtsteilen pulverförmigem Kieselsäuregel gut vermischt und in einer Hammermühle vermahlen. Durch feines Verteilen der Mischung in 20000 Gewichtsteilen Wasser erhält man eine Spritzbrühe, die 0,1 Gew.-% des Wirkstoffs enthält.
- 10
- 15 V 3 Gewichtsteile des Wirkstoffs Nr. 50 werden mit 97 Gewichtsteilen feinteiligem Kaolin vermischt. Man erhält auf diese Weise ein Stäubemittel, das 3 Gew.-% des Wirkstoffs enthält.
- 20 VI 20 Gewichtsteile des Wirkstoffs Nr. 5 werden mit 2 Gewichtsteilen Calciumsalz der Dodecylbenzolsulfonsäure, 8 Gewichtsteilen Fettalkohol-polyglykolether, 2 Gewichtsteilen Natriumsalz eines Phenol-Harnstoff-Formaldehyd-Kondensates und 68 Gewichtsteilen eines paraffinischen Mineralöls innig vermischt. Man erhält eine stabile ölige Dispersion.
- 25
- VII 1 Gewichtsteil der Verbindung 3 wird in einer Mischung gelöst, die aus 70 Gewichtsteilen Cyclohexanon, 20 Gewichtsteilen ethoxyliertem Isooctylphenol und 10 Gewichtsteilen ethoxyliertem Ricinusöl besteht. Man erhält ein stabiles Emulsionskonzentrat.
- 30
- VIII 1 Gewichtsteil der Verbindung 6 wird in einer Mischung gelöst, die aus 80 Gewichtsteilen Cyclohexanon und 20 Gewichtsteilen Emulphor EL (ethoxyliertes Rizinusöl/casteroil) besteht. Man erhält ein stabiles Emulsionskonzentrat.
- 35
- 40 Zur Verbreiterung des Wirkungsspektrums und zur Erzielung synergistischer Effekte können die substituierten Salicylsäurederivaten I mit zahlreichen Vertretern anderer herbizider oder wachstumsregulierender Wirkstoffgruppen gemischt und gemeinsam ausgebracht werden. Beispielsweise kommen als Mischungspartner
- 45 1,2,4-Thiadiazole, 1,3,4-Thiadiazole, Amide, Aminophosphorsäure und deren Derivate, Aminotriazole, Anilide, (Het)-Aryloxyalkansäure und deren Derivate, Benzoesäure und deren Derivate, Benzo-

26

thiadiazione, 2-Aroyl-1,3-cyclohexandione, Hetaryl-Aryl-Ketone, Benzyloxazolidinone, Meta-CF₃-phenyl-derivate, Carbamate, Chinolincarbonsäure und deren Derivate, Chloracetanilide, Cyclohexan-1,3-dion-derivate, Diazine, Dichlorpropionsäure und deren
5 Derivate, Dihydrobenzofurane, Dihydrofuran-3-one, Dinitroaniline, Dinitrophenole, Diphenylether, Dipyridyle, Halogencarbonsäuren und deren Derivate, Harnstoffe, 3-Phenyluracile. Imidazole, Imidazolinone, N-Phenyl-3,4,5,6-tetrahydronaphthalimide, Oxadiazole, Oxirane, Phenole, Aryloxy- oder Heteroaryloxyphenoxy-
10 propionsäureester, Phenyllessigsäure und deren Derivate, Phenylpropionsäure und deren Derivate, Pyrazole, Phenylpyrazole, Pyridazine, Pyridincarbonsäure und deren Derivate, Pyrimidyl-ether, Sulfonamide, Sulfonylharnstoffe, Triazine, Triazinone, Triazolinone, Triazolcarboxamide, Uracile in Betracht.

15

Außerdem kann es von Nutzen sein, die Verbindungen I allein oder in Kombination mit anderen Herbiziden oder Wachstumsregulatoren auch noch mit weiteren Pflanzenschutzmitteln gemischt, gemeinsam auszubringen, beispielsweise mit Mitteln zur Bekämpfung von
20 Schädlingen oder phytopathogenen Pilzen bzw. Bakterien. Von Interesse ist ferner die Mischbarkeit mit Mineralsalzlösungen, welche zur Behebung von Ernährungs- und Spurenelementmängeln eingesetzt werden. Es können auch nichtphytotoxische Öle und Ölkonzentrate zugesetzt werden.

25

Die Aufwandsmengen an Wirkstoff betragen je nach Bekämpfungsziel, Jahreszeit, Zielpflanzen und Wachstumsstadium 0,001 bis 3,0, vorzugsweise 0,01 bis 1,0 kg/ha aktive Substanz (a. S.).

30 Anwendungsbeispiele

Die herbizide Wirkung der substituierten Salicylsäurederivaten der Formel I ließ sich durch Gewächshausversuche zeigen:

35 Als Kulturgefäße dienten Plastiktöpfe mit lehmigem Sand mit etwa 3,0 % Humus als Substrat. Die Samen der Testpflanzen wurden nach Arten getrennt eingesät.

Bei Vorauflaufbehandlung wurden die in Wasser suspendierten
40 oder emulgierten Wirkstoffe direkt nach Einsaat mittels fein verteilender Düsen aufgebracht. Die Gefäße wurden leicht beregnet, um Keimung und Wachstum zu fördern, und anschließend mit durchsichtigen Plastikhauben abgedeckt, bis die Pflanzen angewachsen waren. Diese Abdeckung bewirkt ein gleichmäßiges Keimen der Test-
45 pflanzen, sofern dies nicht durch die Wirkstoffe beeinträchtigt wurde.

WO 97/12879

PCT/EP96/04204

27

Zum Zweck der Nachauflaufbehandlung werden die Testpflanzen je nach Wuchsform erst bis zu einer Wuchshöhe von 3 bis 15 cm angezogen und erst dann mit den in Wasser suspendierten oder emulgierten Wirkstoffen behandelt. Die Testpflanzen wurden dafür entweder direkt gesät und in den gleichen Gefäßen aufgezogen oder sie wurden erst als Keimpflanzen getrennt angezogen und einige Tage vor der Behandlung in die Versuchsgefäße verpflanzt. Die Aufwandmenge für die Nachauflaufbehandlung beträgt 0,0312 bis 0,0156 kg/ha a.S.

10

Die Pflanzen wurden artenspezifisch bei Temperaturen von 10 bis 25°C bzw. 20 bis 35°C gehalten. Die Versuchsperiode erstreckte sich über 2 bis 4 Wochen. Während dieser Zeit wurden die Pflanzen gepflegt, und ihre Reaktion auf die einzelnen Behandlungen wurde

15

Bewertet wurde nach einer Skala von 0 bis 100. Dabei bedeutet 100 kein Aufgang der Pflanzen bzw. völlige Zerstörung zumindest der oberirdischen Teile und 0 keine Schädigung oder normaler Wachstumsverlauf.

20

Die in den Gewächshausversuchen verwendeten Pflanzen setzten sich aus folgenden Arten zusammen:

25

Lateinischer Name	Deutscher Name	Englischer Name
Amaranthus retroflexus	Zurückgekrümmter Fuchsschwanz	redroot pigweed
Chenopodium album	Weißer Gänsefuß	lambsquarters (goosefoot)
Echinochloa crus-galli	Hühnerhirse	barnyardgrass
Oryza sativa	Reis	rice
Sinapis alba	Weißer Senf	white mustard
Solanum nigrum	Schwarzer Nachtschatten	black nightshade
Veronica ssp.	Ehrenpreisarten	speedwell

30

35

40

45

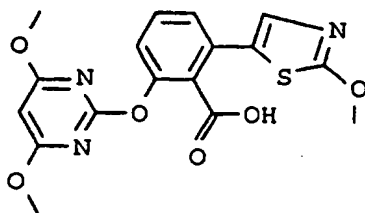
WO 97/12879

PCT/EP96/04204

28

Tabelle 1 - Selektive herbizide Aktivität bei Nachauflauf-
anwendung im Gewächshaus

5



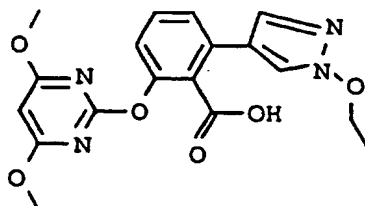
10

Bsp-Nr.	50	
Aufwandmenge (kg/ha a.S.)	0,0312	0,0156
Testpflanzen	Schädigung in %	
ORISA	20	0
AMARE	100	100
CHEAL	95	90

15

20 Tabelle 2 - Herbizide Aktivität bei Nachauflaufanwendung im
Gewächshaus

25



30

Bsp-Nr.	5	
Aufwandmenge (kg/ha a.S.)	0,0312	0,0156
Testpflanzen	Schädigung in %	
ECHCG	100	95
AMARE	95	95
SINAL	95	95
SOLNI	100	100
VERSS	95	95

35

40

45

Synthesebeispiele

Die in den nachstehenden Synthesebeispielen wiedergegebenen Vorschriften wurden unter entsprechender Abwandlung der Ausgangs-
5 verbindungen zur Gewinnung weiterer Verbindungen I benutzt. Die so erhaltenen Verbindungen sind in der nachstehenden Tabelle mit physikalischen Angaben aufgeführt. Verbindungen ohne diese Angaben lassen sich aus den entsprechenden Edukten analog synthetisieren. Die in der Tabelle wiedergegebenen Strukturen beschreiben
10 besonders bevorzugte Wirkstoffe der Formel I.

Die als Ausgangsmaterial verwendeten 2,2-Dimethyl-4H-(1,3)benzodioxin-4-one sind in EP 657 441 beschrieben oder analog zu den dort beschriebenen Methoden zugänglich.

15

1. 2-(4,6-Dimethoxypyrimidin-2-yloxy)-6-(2-methoxythiazol-5-yl)-benzoesäure (Beispiel Nr. 50): Das Ausgangsmaterial wurde in üblicher Weise durch Kupplung von 2,2-Dimethyl-5-trifluor-
20 methylsulfonyloxy-4H-(1,3)benzodioxin-4-on mit der durch Metallierung und Stannylierung von 2-Methoxythiazol erhaltenen Zinnverbindung gewonnen. 1,7 g (5,8 mmol) 2,2-Dimethyl-5-(2-methoxythiazol-5-yl)-4H-(1,3)benzodioxin-4-on wurden in 80 ml Wasser mit 241 mg (5,8 mmol) 97 %igem Natriumhydroxid und 0,2 ml einer 40 %igen Tetrabutylammoniumhydroxid-Lösung
25 4 h unter Rückfluß gekocht. Nach dem Filtrieren wurde im Vakuum eingeeengt und dann bei 70°C im leichten Vakuum 5 mal mit Toluol ausgekocht. Das Produkt (1,57 g) wurde in 80 ml Dimethylsulfoxid mit etwas Molsieb (4 Angström) sowie 646 mg (5,8 mmol) Kalium-tert.-butylat versetzt und 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend gab man 1,26 g (5,8 mmol)
30 4,6-Dimethoxy-2-methylsulfonylpyrimidin zu und rührte über Nacht bei Raumtemperatur. Man gab die Reaktionsmischung in mit Phosphorsäure angesäuertes Wasser und extrahierte mehrmals mit Essigsäureethylester. Die vereinigten organischen Phasen wurden mehrmals mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und im Vakuum eingeeengt. Ausbeute 2,05 g. Schmelzpunkt 150 bis 153°C.

35

2. 2-(4,6-Dimethoxypyrimidin-2-yloxy)-6-(2,4-dimethoxypyrimidin-5-yl)-benzoesäure (Beispiel Nr. 69):
40

a) 2,4-Dimethoxy-5-tributylstannyldpyrimidin: Zu 15,0 g (68,5 mmol) 2,4-Dimethoxy-5-brompyrimidin in 400 ml Diethylether tropfte man bei -70°C 45 ml einer 1,6 M
45 Lösung von n-Butyllithium in Hexan und rührte 1,5 h bei -75°C nach. Dann tropfte man zu der gelben Suspension bei dieser Temperatur 23,2 g (68,5 mmol) 96 %iges Tributyl-

30

stannylchlorid, ließ auf Raumtemperatur aufwärmen und rührte 1 h nach. Nach dem Einengen im Vakuum verblieben 36,6 g eines Rohproduktes, das direkt weiter eingesetzt wurde. ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0,85 (t); 1,05 (t); 1,22 (m); 1,50 (m); 3,95 (s); 4,00 (s); 8,12 (s).

b) 2,2-Dimethyl-5-(2,4-dimethoxypyrimidin-5-yl)-4H-(1,3)-benzodioxin-4-on: 12,1 g (37 mmol) 2,2-Dimethyl-5-trifluormethylsulfonyloxy-4H-(1,3)benzodioxin-4-on, 20,0 g der oben beschriebenen Zinnverbindung, 4,72 g (111 mmol) Lithiumchlorid, 855 mg (0,74 mmol) Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) sowie 50 mg 2,6-Bis-tert.-butyl-4-methylphenol wurden in 140 ml Dioxan im Autoklaven 6 h auf 140°C erhitzt. Man engte anschließend im Vakuum ein, chromatographierte an Kieselgel mit Toluol/Essigsäure-ethylester-Gemischen und verrührte danach mit Cyclohexan. Ausbeute 3,5 g. Schmelzpunkt 194-196°C.

c) 2-(4,6-Dimethoxypyrimidin-2-yloxy)-6-(2,4-dimethoxypyrimidin-5-yl)-benzoesäure: 1,5 g (4,8 mmol) 2,2-Dimethyl-5-(2,4-dimethoxypyrimidin-5-yl)-4H-(1,3)-benzodioxin-4-on wurden in 60 ml Wasser mit 196 mg 97 %igem Natriumhydroxid und 0,16 ml 40 %iger Tetrabutylammoniumhydroxidlösung 8,5 h unter Rückfluß gekocht. Man filtrierte, engte im Vakuum ein, kochte 7 mal bei 75°C im leichten Vakuum mit Toluol aus und trocknete im Vakuum. Das Produkt (1,41 g) gab man in 70 ml Dimethylsulfoxid, versetzte bei Raumtemperatur mit 532 mg (4,75 mmol) Kalium-tert.-butylat und rührte 1 h nach. Dann gab man 1,04 g (4,75 mmol) 4,6-Dimethoxy-2-methylsulfonylpyrimidin zu und rührte über Nacht bei Raumtemperatur. Man gab die Reaktionsmischung in mit Phosphorsäure angesäuertes Wasser und extrahierte mehrmals mit Essigsäure-ethylester. Die vereinigten organischen Phasen wurden mehrmals mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und im Vakuum eingeengt. Ausbeute 0,9 g. Schmelzpunkt 161 bis 162°C.

3. 2-(4,6-Dimethoxypyrimidin-2-yloxy)-6-(2,4-dimethoxypyrimidin-6-yl)-benzoesäure (Beispiel Nr. 68):

a) 2,4-Dimethoxy-6-tributylstannylpyrimidin: Zu 7,55 g (34,5 mmol) 2,4-Dimethoxy-6-brompyrimidin in 120 ml Diethylether und 120 ml Tetrahydrofuran tropfte man bei -100°C 27 ml einer 1,4 M Lösung von sek.-Butyllithium in Hexan (38 mmol) und rührte 5 min bei -100°C nach. Dann tropfte man bei dieser Temperatur 11,7 g (34,5 mmol)

WO 97/12879

PCT/EP96/04204

31

- 96 %iges Tributylstannylchlorid, rührte 30 min bei -80°C nach und ließ auf Raumtemperatur aufwärmen. Nach dem Einengen im Vakuum verblieben 18,9 g eines Rohproduktes, das direkt weiter eingesetzt wurde. ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0,90 (t); 1,07 (t); 1,32 (m); 1,58 (m); 3,92 (s); 3,97 (s); 6,55 (s).
- b) 2,2-Dimethyl-5-(2,4-dimethoxypyrimidin-6-yl)-4H-(1,3)-benzodioxin-4-on: 7,07 g (21,7 mmol) 2,2-Dimethyl-5-trifluormethylsulfonyloxy-4H-(1,3)benzodioxin-4-on, 18,6 g der oben beschriebenen Zinnverbindung, 2,77 g (65 mmol) Lithiumchlorid, 502 mg (0,43 mmol) Tetrakis(triphenyl)phosphin-palladium(0) sowie 40 mg 2,6-Bis-tert.-butyl-4-methylphenol wurden in 200 ml Dioxan im Autoklaven 3 h auf 140°C erhitzt. Man engte anschließend im Vakuum ein, chromatographierte an Kieselgel mit Toluol/Essigsäure-ethylester-Gemischen und verrührte danach mit Cyclohexan. Ausbeute 2,5 g. Schmelzpunkt 174°C.
- c) 2-(4,6-Dimethoxypyrimidin-2-yloxy)-6-(2,4-dimethoxypyrimidin-6-yl)-benzoesäure: 1,5 g (4,8 mmol) 2,2-Dimethyl-5-(2,4-dimethoxypyrimidin-6-yl)-4H-(1,3)-benzodioxin-4-on wurden in 60 ml Wasser mit 196 mg 97 %igem Natriumhydroxid und 0,16 ml 40 %iger Tetrabutylammoniumhydroxidlösung 6 h unter Rückfluß gekocht. Man säuerte an, extrahiert, trocknete über Natriumsulfat und engte im Vakuum ein. Das Produkt (1,07 g, 3,88 mmol) gab man in 50 ml Dimethylsulfoxid, versetzte bei Raumtemperatur mit 870 mg (7,77 mmol) Kalium-tert.-butylat und rührte 0,5 h nach. Dann gab man 848 mg (3,89 mmol) 4,6-Dimethoxy-2-methylsulfonylpyrimidin zu und rührte über Nacht bei Raumtemperatur. Anschließend gab man die Reaktionsmischung in mit Phosphorsäure angesäuertes Wasser und extrahierte mehrmals mit Essigsäureethylester. Die vereinigten organischen Phasen wurden mehrmals mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und im Vakuum eingeengt. Ausbeute 0,95 g. Schmelzpunkt 140-143°C.
4. 2-(4,6-Dimethoxypyrimidin-2-yloxy)-6-(1-methoxypyrazol-5-yl)-benzoesäure (Beispiel Nr. 3):
- a) 5-Tributylstannyl-1-methoxy-pyrazol: 15 g (153 mmol) 1-Methoxypyrazol (hergestellt nach DE 34 09 317) wurden in 280 ml trockenem Ether gelöst und auf -70°C gekühlt. Man tropfte 96,8 ml (163 mmol) einer 1,7 molaren Lösung von tert.-Butyllithium in Hexan zu, rührte noch 1,5 h

32

- nach und versetzte dann mit 49,8 g (153 mmol) Tributylzinnchlorid. Man ließ langsam auf Raumtemperatur kommen und rührte über Nacht nach. Nun hydrolysierte man mit 150 ml Wasser, trennte die organische Phase ab, wusch diese mit Wasser und gesättigter Kochsalzlösung, trocknete über Natriumsulfat und engte ein. Der verbleibende Rückstand wurde destillativ von Niedrigsiedern befreit. Es verblieben 55 g des Produktes (GC-Reinheit: 93 %).
- b) 2,2-Dimethyl-5-(1-methoxypyrazol-5-yl)-4H-(1,3)benzodioxin-4-on: 23,1 g (71 mmol) 2,2-Dimethyl-5-trifluor-methylsulfonyloxy-4H-(1,3)benzodioxin-4-on, 26 g der oben beschriebenen Zinnverbindung, 9,45 g (220 mmol) Lithiumchlorid, 1,7 g Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) sowie 90 mg 2,6-Bis-tert.-butyl-4-methylphenol wurden in 100 ml Dioxan im Autoklaven 6 h auf 140°C erhitzt. Man engte anschließend im Vakuum ein, chromatographierte an Kieselgel mit Toluol/Essigsäureethylester-Gemischen und verrührte danach mit Hexan. Ausbeute: 5 g farbloses Öl.
- c) 6-(1-Methoxypyrazol-5-yl)-salicylsäure: 3,0 g (11 mmol) der im vorigen beschriebenen Verbindung wurden in 40 ml Aceton gelöst und zur Lösung von 1,77 g (32 mmol) KOH und 3 Tropfen Tetrabutylammoniumhydroxid-Lösung in 40 ml Wasser gegeben. Man rührte 4 h bei Raumtemperatur, engte auf die Hälfte ein und extrahierte mit MTBE. Die wäßrige Phase wurde mit Phosphorsäure angesäuert und dreimal mit MTBE ausgeschüttelt. Die vereinten organischen Phasen wurden mit Wasser und gesättigter Kochsalzlösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und eingeeengt. Es verblieben 1,9 g eines farblosen Feststoffs, mp. 208 bis 218°C.
- d) 2-(4,6-Dimethoxypyrimidin-2-yloxy)-6-(1-methoxypyrazol-5-yl)-benzoesäure: Das Produkt aus c) 1,61 g (6,9 mmol) gab man in 50 ml Dimethylsulfoxid, versetzte bei Raumtemperatur mit 1,55 g (13,8 mmol) Kalium-tert.-butylat und rührte 0,5 h nach. Dann gab man 1,5 g (6,9 mmol) 4,6-Dimethoxy-2-methylsulfonylpyrimidin zu und rührte über Nacht bei Raumtemperatur. Anschließend goß man die Reaktionsmischung in mit Phosphorsäure angesäuertes Wasser und saugte den sich abscheidenden Feststoff ab. Man wusch mit Wasser nach und trocknete bei 50°C im Vakuumtrockenschrank. Ausbeute 2,07 g. Schmelzpunkt 182 bis 185°C.

33

5. 2-(4,6-Dimethoxypyrimidin-2-yloxy)-6-(1-ethoxypyrazol-4-yl)-benzoesäure (Beispiel Nr. 5):

- 5 a) 1-Ethoxy-pyrazol: Zur Lösung von 29,4 g (0,35 mol)
1-Hydroxy-pyrazol (hergestellt nach EP 567 827) in 200 ml
Aceton gibt man 104,8 g (0,76 mol) Kaliumcarbonat und die
Lösung von 60,1 g (0,385 mol) Ethyliodid in 200 ml Aceton
und erhitzt für vier Stunden unter Rückfluß. Nach dem
Abkühlen saugt man den Niederschlag ab und wäscht mit
10 Aceton nach. Aus dem Filtrat wird zunächst bei Atmo-
sphärendruck das Aceton über eine kurze Kolonne ab-
destilliert, dann wird bei vermindertem Druck weiter-
destilliert, wobei das Produkt bei 75°C/78 mm als farb-
lose Flüssigkeit übergeht. Man erhält 35,6 g Produkt mit
15 einer Reinheit von 99,8 % (GC).
- b) 4-Brom-1-ethoxy-pyrazol
- 20 20,1 g (178 mmol) 1-Ethoxy-pyrazol wurden in 120 ml
Tetrachlorkohlenstoff gelöst und bei 0 bis 5°C unter
Durchleiten eines schwachen Stickstoffstroms tropfenweise
mit der Lösung von 28,5 g (178 mmol) Brom in 122 ml
Eisessig versetzt. Man rührte noch 30 min bei dieser
Temperatur, ließ dann im Verlauf einer Stunde auf Raum-
25 temperatur kommen und erhitzte dann noch 2,5 h unter
Rückfluß. Nach dem Abkühlen wurde in 500 ml Eiswasser
gegossen, die organische Phase abgetrennt und die wäßrige
Phase noch dreimal mit Dichlormethan extrahiert. Die
vereinten organischen Phasen wurden mit Wasser, 5 %iger
30 Natriumbicarbonatlösung, nochmals Wasser und gesättigter
Kochsalzlösung ausgeschüttelt, über Natriumsulfat ge-
trocknet und das Methylenchlorid am Rotationsverdampfer
abdestilliert. Der Rückstand wurde über eine 15-cm-
Vigreux-Kolonne destilliert, wobei 33,3 g des Produktes
35 bei 52 bis 54°C/0,5 mm übergangen (GC-Reinheit: 97,8 %).
- c) 5-Tributylstannyl-1-ethoxy-pyrazol: 3,81 g (157 mmol)
Magnesiumspäne wurden in 10 ml trockenem THF vorgegeben
und mit einigen Körnchen Iod aktiviert. Man erhitzte auf
40 Rückfluß, entfernte die Kühlung und tropfte die Lösung
von 27 g (142 mmol) 4-Brom-1-ethoxy-pyrazol in 160 ml
trockenem THF so zu, daß der Rückfluß erhalten blieb. Man
hielt noch 3 h unter Rückfluß, wobei das meiste Magnesium
in Lösung ging. Man ließ auf Raumtemperatur abkühlen,
45 tropfte dann die Lösung von 43 g (132 mmol) Tributylzinn-
chlorid in 30 ml trockenem THF hinzu und erhitzte für 2 h
unter Rückfluß. Nach dem Abkühlen goß man den Ansatz auf

34

500 ml 5 %ige Ammoniumchloridlösung und extrahierte die wäßrige Phase noch viermal mit Methylenchlorid. Die vereinten organischen Phasen wurden mit Wasser und gesättigter Kochsalzlösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und eingeengt. Der verbleibende Rückstand wurde an Kieselgel (mit Hexamethyldisilazan desaktiviert) mit Hexan/Aceton gereinigt. Man erhält 21,8 g farbloses Öl (GC-Reinheit: 84 %).

10 d) 5-(1-Ethoxy-pyrazol-4-yl)-2,2-dimethyl-4H-(1,3)benzodioxin-4-on: 13,3 g (40 mmol) 2,2-Dimethyl-5-trifluormethylsulfonyloxy-4H-(1,3)benzodioxin-4-on, 20,1 g der oben beschriebenen Zinnverbindung, 5,23 g (125 mmol) Lithiumchlorid, 0,94 g Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) sowie 39 mg 2,6-Bis-tert.-butyl-4-methylphenol wurden in 100 ml Dioxan im Autoklaven 6 h auf 140°C erhitzt. Man engte anschließend im Vakuum ein, chromatographierte an Kieselgel mit Hexan/Aceton und verrührte danach mit Hexan. Ausbeute: 4,6 g farbloses Öl.

20 e) 6-(1-Ethoxy-pyrazol-4-yl)-salicylsäure: 2,9 g (10 mmol) der im vorigen beschriebenen Verbindung wurden in 40 ml Aceton gelöst und zur Lösung von 1,6 g (29 mmol) KOH und 3 Tropfen Tetrabutylammoniumhydroxid-Lösung in 40 ml Wasser gegeben. Man rührte 2,5 h bei Raumtemperatur, engte auf die Hälfte ein und extrahierte mit MTBE. Die wäßrige Phase wurde mit Phosphorsäure angesäuert und dreimal mit MTBE ausgeschüttelt. Die vereinten organischen Phasen wurden mit Wasser und gesättigter Kochsalzlösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und eingeengt. Es verblieben 2,27 g eines farblosen Harzes.

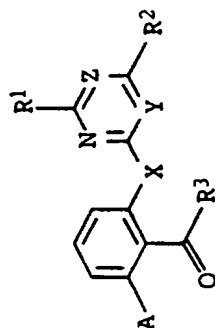
30 f) 6-(1-Ethoxy-pyrazol-4-yl)-2-(4,6-dimethoxypyrimidin-2-yl-oxy)-benzoesäure: Aus 1,55 g (6 mmol) 6-(1-Ethoxy-pyrazol-4-yl)-salicylsäure, 1,35 g (12 mmol) Kalium-tert.-butylat und 1,31 g (6 mmol) 4,6-Dimethoxy-2-methylsulfonylpyrimidin erhielt man analog der oben für das (1-Methoxy-pyrazol-5-yl)-Derivat angegebenen Vorschrift 1,76 g des Produktes, das einen Schmelzbereich von 57 bis 74°C aufwies.

WO 97/12879

PCT/EP96/04204

35

Tabelle 3



Nr.	R ³	Z	R ¹	R ²	Y	X	A	Phys. Daten (NMR, mp. [°C])
1.	OH	CH	OMe	OMe	CH	O	1-Methoxy-pyrazol-3-yl	
2.	OH	CH	OMe	OMe	CH	O	1-Methoxy-pyrazol-4-yl	122-129°C
3.	OH	CH	OMe	OMe	CH	O	1-Methoxy-pyrazol-5-yl	182-185°C
4.	OH	CH	OMe	OMe	CH	O	1-Ethoxy-pyrazol-3-yl	
5.	OH	CH	OMe	OMe	CH	O	1-Ethoxy-pyrazol-4-yl	57-74°C
6.	OH	CH	OMe	OMe	CH	O	1-Ethoxy-pyrazol-5-yl	209-216°C
7.	OH	CH	OMe	OMe	CH	O	1-Propoxy-pyrazol-4-yl	
8.	OH	CH	OMe	OMe	CH	O	1-Isopropoxy-pyrazol-3-yl	
9.	OH	CH	OMe	OMe	CH	O	1-Isopropoxy-pyrazol-4-yl	135-139°C
10.	OH	CH	OMe	OMe	CH	O	1-Isopropoxy-pyrazol-5-yl	159-161°C
11.	OH	CH	OMe	OMe	CH	O	1-Butoxy-pyrazol-4-yl	
12.	OH	CH	OMe	OMe	CH	O	1-(1-Methyl-propoxy)-pyrazol-4-yl	
13.	OH	CH	OMe	OMe	CH	O	1-Pentoxypyrazol-4-yl	
14.	OH	CH	OMe	OMe	CH	O	1-Benzoyloxy-pyrazol-3-yl	

Nr.	R ³	Z	R ¹	R ²	Y	X	A	Phys. Daten (NMR, mp. [°C])
15.	OH	CH	OMe	OMe	CH	O	1-Benzylxy-pyrazol-4-yl	
16.	OH	CH	OMe	OMe	CH	O	1-Benzylxy-pyrazol-5-yl	
17.	OH	CH	OMe	OMe	CH	O	1-(2-Methoxyethoxy)-pyrazol-4-yl	
18.	OH	CH	OMe	OMe	CH	O	1-(Methoxymethoxy)-pyrazol-4-yl	
19.	OH	CH	OMe	OMe	CH	O	1-Difluormethoxy-pyrazol-4-yl	
20.	OH	CH	OMe	OMe	CH	O	1-(2,2,2-Trifluoroethoxy)-pyrazol-4-yl	
21.	OH	CH	OMe	OMe	CH	O	4-Methoxy-1-methyl-pyrazol-5-yl	173-175°C
22.	Benzylxy	CH	OMe	OMe	CH	O	1-Methoxy-pyrazol-4-yl	
23.	Benzylxy	CH	OMe	OMe	CH	O	1-Methoxy-pyrazol-5-yl	
24.	Benzylxy	CH	OMe	OMe	CH	O	1-Ethoxy-pyrazol-4-yl	
25.	Benzylxy	CH	OMe	OMe	CH	O	1-Propoxy-pyrazol-4-yl	
26.	Benzylxy	CH	OMe	OMe	CH	O	1-Isopropoxy-pyrazol-4-yl	
27.	Benzylxy	CH	OMe	OMe	CH	O	1-Benzylxy-pyrazol-4-yl	
28.	Benzylxy	CH	OMe	OMe	CH	O	1-Benzylxy-pyrazol-5-yl	
29.	2-Propaniminoxy	CH	OMe	OMe	CH	O	1-Methoxy-pyrazol-4-yl	
30.	2-Propaniminoxy	CH	OMe	OMe	CH	O	1-Methoxy-pyrazol-5-yl	
31.	2-Propaniminoxy	CH	OMe	OMe	CH	O	1-Ethoxy-pyrazol-4-yl	
32.	2-Propaniminoxy	CH	OMe	OMe	CH	O	1-Propoxy-pyrazol-4-yl	
33.	2-Propaniminoxy	CH	OMe	OMe	CH	O	1-Isopropoxy-pyrazol-4-yl	
34.	2-Propaniminoxy	CH	OMe	OMe	CH	O	1-Benzylxy-pyrazol-4-yl	
35.	2-Propaniminoxy	CH	OMe	OMe	CH	O	1-Benzylxy-pyrazol-5-yl	
36.	2-Propaniminoxy	CH	OMe	OMe	CH	O	1-(2-Methoxyethoxy)-pyrazol-4-yl	

WO 97/12879

PCT/EP96/04204

37

Nr.	R ³	Z	R ¹	R ²	Y	X	A	Phys. Daten (NMR, mp. [°C])
37.	OH	CH	OMe	OMe	CH	S	1-Methoxy-pyrazol-4-yl	
38.	OH	CH	OMe	OMe	CH	S	1-Methoxy-pyrazol-5-yl	
39.	OH	CH	OMe	OMe	CH	S	1-Ethoxy-pyrazol-4-yl	
40.	OH	CH	OMe	OMe	CH	S	1-Propoxy-pyrazol-4-yl	
41.	OH	CH	OMe	OMe	CH	S	1-Isopropoxy-pyrazol-4-yl	
42.	OH	CH	OMe	OMe	CH	S	1-Isopropoxy-pyrazol-5-yl	
43.	OH	CH	OMe	OMe	CH	S	1-Benzoyloxy-pyrazol-4-yl	
44.	OH	CH	OMe	OMe	CH	S	1-Benzoyloxy-pyrazol-5-yl	
45.	OH	CH	OMe	OMe	CH	S	1-(2-Methoxyethoxy)-pyrazol-4-yl	
46.	OH	CH	OMe	OMe	CH	S	1-Difluoromethoxy-pyrazol-4-yl	
47.	OH	N	OMe	OMe	CH	O	1-Methoxy-pyrazol-4-yl	
48.	OH	CF	OMe	OMe	CH	O	1-Methoxy-pyrazol-4-yl	
49.	OH	CH	OMe	OMe	N	O	1-Methoxy-pyrazol-4-yl	
50.	OH	CH	OMe	OMe	CH	O	2-Methoxythiazol-5-yl	150-153°C
51.	OH	CH	OMe	OMe	CH	O	2-Ethoxythiazol-5-yl	145-146°C
52.	OH	CH	OMe	OMe	CH	O	2-Propoxythiazol-5-yl	
53.	OH	CH	OMe	OMe	CH	O	2-(2-Methoxyethoxy)-thiazol-5-yl	
54.	OH	CH	OMe	OMe	CH	O	2-(2-Dimethylaminoethoxy)-thiazol-5-yl	
55.	OH	CH	OMe	OMe	CH	O	2-(2,2,2-Trifluoroethoxy)-thiazol-5-yl	
56.	OH	CH	OMe	OMe	CH	O	2-(Dimethylamino)-thiazol-5-yl	
57.	OH	CH	OMe	OMe	CH	O	2-Methoxythiazol-4-yl	
58.	OH	CH	OMe	OMe	CH	O	5-Methoxythiazol-2-yl	

Nr.	R ³	Z	R ¹	R ²	Y	X	A	Phys. Daten (NMR, mp. [°C])
59.	OH	CH	OMe	OMe	CH	O	4-Methoxythiazol-2-yl	
60.	OH	CH	OMe	OMe	CH	O	1-Methyl-2-methoxyimidazol-4-yl	
61.	OH	CH	OMe	OMe	CH	O	1-Methyl-2-methoxyimidazol-5-yl	
62.	OH	CH	OMe	OMe	CH	O	1-Ethyl-2-methoxyimidazol-4-yl	
63.	OH	CH	OMe	OMe	CH	O	1-Methoxyimidazol-2-yl	
64.	OH	CH	OMe	OMe	CH	O	1-Methoxyimidazol-4-yl	
65.	OH	CH	OMe	OMe	CH	O	1-Ethoxyimidazol-2-yl	
66.	OH	CH	OMe	OMe	CH	O	1-Ethoxyimidazol-2-yl	
67.	OH	CH	OMe	OMe	CH	O	1-Ethoxyimidazol-2-yl	
68.	OH	CH	OMe	OMe	CH	O	2,4-Dimethoxypyrimidin-6-yl	140-143°C
69.	OH	CH	OMe	OMe	CH	O	2,4-Dimethoxypyrimidin-5-yl	161-162°C
70.	OH	CH	OMe	OMe	CH	O	2-Methoxypyrimidin-5-yl	
71.	OH	CH	OMe	OMe	CH	O	2-Methoxypyrimidin-4-yl	
72.	OH	CH	OMe	OMe	CH	O	4-Methoxypyrimidin-2-yl	
73.	OH	CH	OMe	OMe	CH	O	4,6-Dimethoxypyrimidin-2-yl	
74.	OH	CH	OMe	OMe	CH	O	5-Methoxypyrimidin-2-yl	
75.	OH	CH	OMe	OMe	CH	O	3-Methoxypyridazin-5-yl	
76.	OH	CH	OMe	OMe	CH	O	3-Methoxypyridazin-6-yl	
77.	OH	CH	OMe	OMe	CH	O	3-Ethoxypyridazin-6-yl	
78.	OH	CH	OMe	OMe	CH	O	3-(2-Methoxyethoxy)-pyridazin-6-yl	
79.	OH	CH	OMe	OMe	CH	O	3-(2,2,2-Trifluoroethoxy)-pyridazin-6-yl	
80.	OH	CH	OMe	OMe	CH	O	2-Methoxypyrazin-6-yl	

WO 97/12879

PCT/EP96/04204

39

Nr.	R ³	Z	R ¹	R ²	Y	X	A	Phys. Daten (NMR, mp. [°C])
81.	OH	CH	OMe	OMe	CH	O	2-Methoxypyrazin-5-yl	
82.	OH	CH	OMe	OMe	CH	O	2-Methoxy[1,3,5]triazin-4-yl	
83.	OH	CH	OMe	OMe	CH	O	2,4-Dimethoxy[1,3,5]triazin-6-yl	
84.	OH	CH	OMe	OMe	CH	O	2,4-Diethoxy[1,3,5]triazin-6-yl	
85.	OH	CH	OMe	OMe	CH	O	2,4-Dipropoxy[1,3,5]triazin-6-yl	
86.	OH	CH	OMe	OMe	CH	O	2-Methoxyfuran-4-yl	
87.	OH	CH	OMe	OMe	CH	O	2-Methoxyfuran-5-yl	
88.	OH	CH	OMe	OMe	CH	O	2-Methoxyfuran-3-yl	
89.	OH	CH	OMe	OMe	CH	O	2-Ethoxyfuran-5-yl	
90.	OH	CH	OMe	OMe	CH	O	2-Methoxythien-4-yl	
91.	OH	CH	OMe	OMe	CH	O	2-Methoxythien-5-yl	
92.	OH	CH	OMe	OMe	CH	O	2-Methoxythien-3-yl	
93.	OH	CH	OMe	OMe	CH	O	2-Ethoxythien-5-yl	
94.	OH	CH	OMe	OMe	CH	O	2-Propoxythien-5-yl	
95.	OH	CH	OMe	OMe	CH	O	2-Dimethylaminothien-5-yl	
96.	OH	CH	OMe	OMe	CH	O	2-(Methoxymethyl)thien-5-yl	
97.	OH	CH	OMe	OMe	CH	O	2-(2-Methoxyethoxy)-thien-5-yl	
98.	OH	CH	OMe	OMe	CH	O	2-Methoxy-1-methylpyrrol-5-yl	
99.	OH	CH	OMe	OMe	CH	O	2-Methoxy-1-methylpyrrol-4-yl	
100.	OH	CH	OMe	OMe	CH	O	2-Methoxyoxazol-5-yl	
101.	OH	CH	OMe	OMe	CH	O	2-Ethoxyoxazol-5-yl	
102.	OH	CH	OMe	OMe	CH	O	2-Propoxyoxazol-5-yl	

Nr.	R ³	Z	R ¹	R ²	Y	X	A	Phys. Daten (NMR, mp. [°C])
103.	OH	CH	OMe	OMe	CH	O	2-(2-Methoxyethoxy)-oxazol-5-yl	
104.	OH	CH	OMe	OMe	CH	O	2-(2-Dimethylaminoethoxy)-oxazol-5-yl	
105.	OH	CH	OMe	OMe	CH	O	2-(2,2,2-Trifluoroethoxy)-oxazol-5-yl	
106.	OH	CH	OMe	OMe	CH	O	2-(Dimethylamino)-oxazol-5-yl	
107.	OH	CH	OMe	OMe	CH	O	2-Methoxyoxazol-4-yl	
108.	OH	CH	OMe	OMe	CH	O	5-Methoxyoxazol-2-yl	
109.	OH	CH	OMe	OMe	CH	O	4-Methoxyoxazol-2-yl	
110.	OH	CH	OMe	OMe	CH	O	4-Methoxyisoxazol-3-yl	
111.	OH	CH	OMe	OMe	CH	O	4-Ethoxyisoxazol-3-yl	
112.	OH	CH	OMe	OMe	CH	O	3-Methoxyisoxazol-5-yl	
113.	OH	CH	OMe	OMe	CH	O	4-(2-Methoxyethoxy)-isoxazol-3-yl	
114.	OH	CH	OMe	OMe	CH	O	4-(2-Dimethylaminoethoxy)-isoxazol-3-yl	
115.	OH	CH	OMe	OMe	CH	O	4-(2,2,2-Trifluoroethoxy)-isoxazol-3-yl	
116.	OH	CH	OMe	OMe	CH	O	4-(Dimethylamino)-isoxazol-3-yl	
117.	OH	CH	OMe	OMe	CH	O	4-Methoxyisoxazol-5-yl	
118.	OH	CH	OMe	OMe	CH	O	5-Methoxyisoxazol-3-yl	
119.	OH	CH	OMe	OMe	CH	O	3-Methoxyisoxazol-4-yl	
120.	OH	CH	OMe	OMe	CH	O	4-Methoxyisothiazol-3-yl	
121.	OH	CH	OMe	OMe	CH	O	4-Ethoxyisothiazol-3-yl	
122.	OH	CH	OMe	OMe	CH	O	3-Methoxyisothiazol-5-yl	
123.	OH	CH	OMe	OMe	CH	O	4-(2-Methoxyethoxy)-isothiazol-3-yl	
124.	OH	CH	OMe	OMe	CH	O	4-(2-Dimethylaminoethoxy)-isothiazol-3-yl	

WO 97/12879

PCT/EP96/04204

41

Nr.	R ³	Z	R ¹	R ²	Y	X	A	Phys. Daten (NMR, mp, [°C])
125.	OH	CH	OMe	OMe	CH	O	4-(2,2,2-Trifluorethoxy)-isothiazol-3-yl	
126.	OH	CH	OMe	OMe	CH	O	4-(Dimethylamino)-isothiazol-3-yl	
127.	OH	CH	OMe	OMe	CH	O	4-Methoxyisothiazol-5-yl	
128.	OH	CH	OMe	OMe	CH	O	5-Methoxyisothiazol-3-yl	
129.	OH	CH	OMe	OMe	CH	O	3-Methoxyisothiazol-4-yl	
130.	OH	CH	OMe	OMe	CH	O	2-Methoxy[1,3,4]thiadiazol-5-yl	
131.	OH	CH	OMe	OMe	CH	O	2-Ethoxy[1,3,4]thiadiazol-5-yl	
132.	OH	CH	OMe	OMe	CH	O	5-Methoxy[1,2,4]thiadiazol-3-yl	
133.	OH	CH	OMe	OMe	CH	O	2-Methoxy[1,3,4]oxadiazol-5-yl	
134.	OH	CH	OMe	OMe	CH	O	2-Ethoxy[1,3,4]oxadiazol-5-yl	
135.	OH	CH	OMe	OMe	CH	O	5-Methoxy[1,2,4]oxadiazol-3-yl	
136.	Benzoyloxy	CH	OMe	OMe	CH	O	2-Methoxythiazol-5-yl	
137.	Benzoyloxy	CH	OMe	OMe	CH	O	2-Ethoxythiazol-5-yl	
138.	Benzoyloxy	CH	OMe	OMe	CH	O	2-Propoxythiazol-5-yl	
139.	Benzoyloxy	CH	OMe	OMe	CH	O	2-(2-Methoxyethoxy)-thiazol-5-yl	
140.	Benzoyloxy	CH	OMe	OMe	CH	O	2-(2-Dimethylaminoethoxy)-thiazol-5-yl	
141.	Benzoyloxy	CH	OMe	OMe	CH	O	2-(2,2,2-Trifluorethoxy)-thiazol-5-yl	
142.	Benzoyloxy	CH	OMe	OMe	CH	O	2-(Dimethylamino)-thiazol-5-yl	
143.	Benzoyloxy	CH	OMe	OMe	CH	O	2-Methoxythiazol-4-yl	
144.	Benzoyloxy	CH	OMe	OMe	CH	O	5-Methoxythiazol-2-yl	
145.	Benzoyloxy	CH	OMe	OMe	CH	O	4-Methoxythiazol-2-yl	
146.	Benzoyloxy	CH	OMe	OMe	CH	O	1-Methyl-2-methoxyimidazol-4-yl	

Nr.	R ³	Z	R ¹	R ²	Y	X	A	Phys. Daten (NMR, mp. [°C])
147.	Benzyloxy	CH	OMe	OMe	CH	O	1-Methyl-2-methoxyimidazol-5-yl	
148.	Benzyloxy	CH	OMe	OMe	CH	O	1-Ethyl-2-methoxyimidazol-4-yl	
149.	Benzyloxy	CH	OMe	OMe	CH	O	1-Methoxyimidazol-2-yl	
150.	Benzyloxy	CH	OMe	OMe	CH	O	1-Methoxyimidazol-4-yl	
151.	Benzyloxy	CH	OMe	OMe	CH	O	1-Ethoxyimidazol-2-yl	
152.	Benzyloxy	CH	OMe	OMe	CH	O	1-Ethoxyimidazol-2-yl	
153.	Benzyloxy	CH	OMe	OMe	CH	O	1-Ethoxyimidazol-2-yl	
154.	Benzyloxy	CH	OMe	OMe	CH	O	2,4-Dimethoxypyrimidin-6-yl	
155.	Benzyloxy	CH	OMe	OMe	CH	O	2,4-Dimethoxypyrimidin-5-yl	
156.	Benzyloxy	CH	OMe	OMe	CH	O	2-Methoxypyrimidin-5-yl	
157.	Benzyloxy	CH	OMe	OMe	CH	O	2-Methoxypyrimidin-4-yl	
158.	Benzyloxy	CH	OMe	OMe	CH	O	4-Methoxypyrimidin-2-yl	
159.	Benzyloxy	CH	OMe	OMe	CH	O	4,6-Dimethoxypyrimidin-2-yl	
160.	Benzyloxy	CH	OMe	OMe	CH	O	5-Methoxypyrimidin-2-yl	
161.	Benzyloxy	CH	OMe	OMe	CH	O	3-Methoxypyridazin-5-yl	
162.	Benzyloxy	CH	OMe	OMe	CH	O	3-Methoxypyridazin-6-yl	
163.	Benzyloxy	CH	OMe	OMe	CH	O	3-Ethoxypyridazin-6-yl	
164.	Benzyloxy	CH	OMe	OMe	CH	O	3-(2-Methoxyethoxy)-pyridazin-6-yl	
165.	Benzyloxy	CH	OMe	OMe	CH	O	3-(2,2,2-Trifluoroethoxy)-pyridazin-6-yl	
166.	Benzyloxy	CH	OMe	OMe	CH	O	2-Methoxypyrazin-6-yl	
167.	Benzyloxy	CH	OMe	OMe	CH	O	2-Methoxypyrazin-5-yl	
168.	Benzyloxy	CH	OMe	OMe	CH	O	2-Methoxy[1,3,5]triazin-4-yl	

WO 97/12879

PCT/EP96/04204

43

Nr.	R ³	Z	R ¹	R ²	Y	X	A	Phys. Daten (NMR, mp. [°C])
169.	Benzyloxy	CH	OMe	OMe	CH	O	2,4-Dimethoxy[1,3,5]triazin-6-yl	
170.	Benzyloxy	CH	OMe	OMe	CH	O	2,4-Diethoxy[1,3,5]triazin-6-yl	
171.	Benzyloxy	CH	OMe	OMe	CH	O	2,4-Dipropoxy[1,3,5]triazin-6-yl	
172.	Benzyloxy	CH	OMe	OMe	CH	O	2-Methoxyfuran-4-yl	
173.	Benzyloxy	CH	OMe	OMe	CH	O	2-Methoxyfuran-5-yl	
174.	Benzyloxy	CH	OMe	OMe	CH	O	2-Methoxyfuran-3-yl	
175.	Benzyloxy	CH	OMe	OMe	CH	O	2-Ethoxyfuran-5-yl	
176.	Benzyloxy	CH	OMe	OMe	CH	O	2-Methoxythien-4-yl	
177.	Benzyloxy	CH	OMe	OMe	CH	O	2-Methoxythien-5-yl	
178.	Benzyloxy	CH	OMe	OMe	CH	O	2-Methoxythien-3-yl	
179.	Benzyloxy	CH	OMe	OMe	CH	O	2-Ethoxythien-5-yl	
180.	Benzyloxy	CH	OMe	OMe	CH	O	2-Propoxythien-5-yl	
181.	Benzyloxy	CH	OMe	OMe	CH	O	2-Dimethylaminothien-5-yl	
182.	Benzyloxy	CH	OMe	OMe	CH	O	2-(Methoxymethyl)thien-5-yl	
183.	Benzyloxy	CH	OMe	OMe	CH	O	2-(2-Methoxyethoxy)-thien-5-yl	
184.	Benzyloxy	CH	OMe	OMe	CH	O	2-Methoxy-1-methylpyrrol-5-yl	
185.	Benzyloxy	CH	OMe	OMe	CH	O	2-Methoxy-1-methylpyrrol-4-yl	
186.	Benzyloxy	CH	OMe	OMe	CH	O	2-Methoxyoxazol-5-yl	
187.	Benzyloxy	CH	OMe	OMe	CH	O	2-Ethoxyoxazol-5-yl	
188.	Benzyloxy	CH	OMe	OMe	CH	O	2-Propoxyoxazol-5-yl	
189.	Benzyloxy	CH	OMe	OMe	CH	O	2-(2-Methoxyethoxy)-oxazol-5-yl	
190.	Benzyloxy	CH	OMe	OMe	CH	O	2-(2-Dimethylaminoethoxy)-oxazol-5-yl	

WO 97/12879

PCT/EP96/04204

44

Nr.	R ³	Z	R ¹	R ²	Y	X	A	Phys. Daten (NMR, mp. [°C])
191.	Benzylloxy	CH	OMe	OMe	CH	O	2-(2,2,2-Trifluoroethoxy)-oxazol-5-yl	
192.	Benzylloxy	CH	OMe	OMe	CH	O	2-(Dimethylamino)-oxazol-5-yl	
193.	Benzylloxy	CH	OMe	OMe	CH	O	2-Methoxyoxazol-4-yl	
194.	Benzylloxy	CH	OMe	OMe	CH	O	5-Methoxyoxazol-2-yl	
195.	Benzylloxy	CH	OMe	OMe	CH	O	4-Methoxyoxazol-2-yl	
196.	Benzylloxy	CH	OMe	OMe	CH	O	4-Methoxyisoxazol-3-yl	
197.	Benzylloxy	CH	OMe	OMe	CH	O	4-Ethoxyisoxazol-3-yl	
198.	Benzylloxy	CH	OMe	OMe	CH	O	3-Methoxyisoxazol-5-yl	
199.	Benzylloxy	CH	OMe	OMe	CH	O	4-(2-Methoxyethoxy)-isoxazol-3-yl	
200.	Benzylloxy	CH	OMe	OMe	CH	O	4-(2-Dimethylaminoethoxy)-isoxazol-3-yl	
201.	Benzylloxy	CH	OMe	OMe	CH	O	4-(2,2,2-Trifluoroethoxy)-isoxazol-3-yl	
202.	Benzylloxy	CH	OMe	OMe	CH	O	4-(Dimethylamino)-isoxazol-3-yl	
203.	Benzylloxy	CH	OMe	OMe	CH	O	4-Methoxyisoxazol-5-yl	
204.	Benzylloxy	CH	OMe	OMe	CH	O	5-Methoxyisoxazol-3-yl	
205.	Benzylloxy	CH	OMe	OMe	CH	O	3-Methoxyisoxazol-4-yl	
206.	Benzylloxy	CH	OMe	OMe	CH	O	4-Methoxyisothiazol-3-yl	
207.	Benzylloxy	CH	OMe	OMe	CH	O	4-Ethoxyisothiazol-3-yl	
208.	Benzylloxy	CH	OMe	OMe	CH	O	3-Methoxyisothiazol-5-yl	
209.	Benzylloxy	CH	OMe	OMe	CH	O	4-(2-Methoxyethoxy)-isothiazol-3-yl	
210.	Benzylloxy	CH	OMe	OMe	CH	O	4-(2-Dimethylaminoethoxy)-isothiazol-3-yl	
211.	Benzylloxy	CH	OMe	OMe	CH	O	4-(2,2,2-Trifluoroethoxy)-isothiazol-3-yl	
212.	Benzylloxy	CH	OMe	OMe	CH	O	4-(Dimethylamino)-isothiazol-3-yl	

WO 97/12879

PCT/EP96/04204

45

Nr.	R ³	Z	R ¹	R ²	Y	X	A	Phys. Daten (NMR, mp. [°C])
213.	Benzyl oxy	CH	OMe	OMe	CH	O	4-Methoxyisothiazol-5-yl	
214.	Benzyl oxy	CH	OMe	OMe	CH	O	5-Methoxyisothiazol-3-yl	
215.	Benzyl oxy	CH	OMe	OMe	CH	O	3-Methoxyisothiazol-4-yl	
216.	Benzyl oxy	CH	OMe	OMe	CH	O	2-Methoxy[1,3,4]thiadiazol-5-yl	
217.	Benzyl oxy	CH	OMe	OMe	CH	O	2-Ethoxy[1,3,4]thiadiazol-5-yl	
218.	Benzyl oxy	CH	OMe	OMe	CH	O	5-Methoxy[1,2,4]thiadiazol-3-yl	
219.	Benzyl oxy	CH	OMe	OMe	CH	O	2-Methoxy[1,3,4]oxadiazol-5-yl	
220.	Benzyl oxy	CH	OMe	OMe	CH	O	2-Ethoxy[1,3,4]oxadiazol-5-yl	
221.	Benzyl oxy	CH	OMe	OMe	CH	O	5-Methoxy[1,2,4]oxadiazol-3-yl	
222.	2-Propaniminoxy	CH	OMe	OMe	CH	O	2-Methoxythiazol-5-yl	
223.	2-Propaniminoxy	CH	OMe	OMe	CH	O	2-Ethoxythiazol-5-yl	
224.	2-Propaniminoxy	CH	OMe	OMe	CH	O	2-Propoxythiazol-5-yl	
225.	2-Propaniminoxy	CH	OMe	OMe	CH	O	2-(2-Methoxyethoxy)-thiazol-5-yl	
226.	2-Propaniminoxy	CH	OMe	OMe	CH	O	2-(2-Dimethylaminoethoxy)-thiazol-5-yl	
227.	2-Propaniminoxy	CH	OMe	OMe	CH	O	2-(2,2,2-Trifluoroethoxy)-thiazol-5-yl	
228.	2-Propaniminoxy	CH	OMe	OMe	CH	O	2-(Dimethylamino)-thiazol-5-yl	
229.	2-Propaniminoxy	CH	OMe	OMe	CH	O	2-Methoxythiazol-4-yl	
230.	2-Propaniminoxy	CH	OMe	OMe	CH	O	5-Methoxythiazol-2-yl	
231.	2-Propaniminoxy	CH	OMe	OMe	CH	O	4-Methoxythiazol-2-yl	
232.	2-Propaniminoxy	CH	OMe	OMe	CH	O	1-Methyl-2-methoxyimidazol-4-yl	
233.	2-Propaniminoxy	CH	OMe	OMe	CH	O	1-Methyl-2-methoxyimidazol-5-yl	
234.	2-Propaniminoxy	CH	OMe	OMe	CH	O	1-Ethyl-2-methoxyimidazol-4-yl	

WO 97/12879

PCT/EP96/04204

46

Nr.	R ³	Z	R ¹	R ²	Y	X	A	Phys. Daten (NMR, mp. [°C])
235.	2-Propaniminoxy	CH	OMe	OMe	CH	O	1-Methoxyimidazol-2-yl	
236.	2-Propaniminoxy	CH	OMe	OMe	CH	O	1-Methoxyimidazol-4-yl	
237.	2-Propaniminoxy	CH	OMe	OMe	CH	O	1-Ethoxyimidazol-2-yl	
238.	2-Propaniminoxy	CH	OMe	OMe	CH	O	1-Ethoxyimidazol-2-yl	
239.	2-Propaniminoxy	CH	OMe	OMe	CH	O	1-Ethoxyimidazol-2-yl	
240.	2-Propaniminoxy	CH	OMe	OMe	CH	O	2,4-Dimethoxypyrimidin-6-yl	
241.	2-Propaniminoxy	CH	OMe	OMe	CH	O	2,4-Dimethoxypyrimidin-5-yl	
242.	2-Propaniminoxy	CH	OMe	OMe	CH	O	2-Methoxypyrimidin-5-yl	
243.	2-Propaniminoxy	CH	OMe	OMe	CH	O	2-Methoxypyrimidin-4-yl	
244.	2-Propaniminoxy	CH	OMe	OMe	CH	O	4-Methoxypyrimidin-2-yl	
245.	2-Propaniminoxy	CH	OMe	OMe	CH	O	4,6-Dimethoxypyrimidin-2-yl	
246.	2-Propaniminoxy	CH	OMe	OMe	CH	O	5-Methoxypyrimidin-2-yl	
247.	2-Propaniminoxy	CH	OMe	OMe	CH	O	3-Methoxypyridazin-5-yl	
248.	2-Propaniminoxy	CH	OMe	OMe	CH	O	3-Methoxypyridazin-6-yl	
249.	2-Propaniminoxy	CH	OMe	OMe	CH	O	3-Ethoxypyridazin-6-yl	
250.	2-Propaniminoxy	CH	OMe	OMe	CH	O	3-(2-Methoxyethoxy)-pyridazin-6-yl	
251.	2-Propaniminoxy	CH	OMe	OMe	CH	O	3-(2,2,2-Trifluoroethoxy)-pyridazin-6-yl	
252.	2-Propaniminoxy	CH	OMe	OMe	CH	O	2-Methoxypyrazin-6-yl	
253.	2-Propaniminoxy	CH	OMe	OMe	CH	O	2-Methoxypyrazin-5-yl	
254.	2-Propaniminoxy	CH	OMe	OMe	CH	O	2-Methoxy[1,3,5]triazin-4-yl	
255.	2-Propaniminoxy	CH	OMe	OMe	CH	O	2,4-Dimethoxy[1,3,5]triazin-6-yl	
256.	2-Propaniminoxy	CH	OMe	OMe	CH	O	2,4-Diethoxy[1,3,5]triazin-6-yl	

WO 97/12879

PCT/EP96/04204

47

Nr.	R ³	Z	R ¹	R ²	Y	X	A	Phys. Daten (NMR, mp. [°C])
257.	2-Propaniminoxy	CH	OMe	OMe	CH	O	2,4-Dipropoxy(1,3,5)triazin-6-yl	
258.	2-Propaniminoxy	CH	OMe	OMe	CH	O	2-Methoxyfuran-4-yl	
259.	2-Propaniminoxy	CH	OMe	OMe	CH	O	2-Methoxyfuran-5-yl	
260.	2-Propaniminoxy	CH	OMe	OMe	CH	O	2-Methoxyfuran-3-yl	
261.	2-Propaniminoxy	CH	OMe	OMe	CH	O	2-Ethoxyfuran-5-yl	
262.	2-Propaniminoxy	CH	OMe	OMe	CH	O	2-Methoxythien-4-yl	
263.	2-Propaniminoxy	CH	OMe	OMe	CH	O	2-Methoxythien-5-yl	
264.	2-Propaniminoxy	CH	OMe	OMe	CH	O	2-Methoxythien-3-yl	
265.	2-Propaniminoxy	CH	OMe	OMe	CH	O	2-Ethoxythien-5-yl	
266.	2-Propaniminoxy	CH	OMe	OMe	CH	O	2-Propoxythien-5-yl	
267.	2-Propaniminoxy	CH	OMe	OMe	CH	O	2-Dimethylaminothien-5-yl	
268.	2-Propaniminoxy	CH	OMe	OMe	CH	O	2-(Methoxymethyl)thien-5-yl	
269.	2-Propaniminoxy	CH	OMe	OMe	CH	O	2-(2-Methoxyethoxy)-thien-5-yl	
270.	2-Propaniminoxy	CH	OMe	OMe	CH	O	2-Methoxy-1-methylpyrrol-5-yl	
271.	2-Propaniminoxy	CH	OMe	OMe	CH	O	2-Methoxy-1-methylpyrrol-4-yl	
272.	2-Propaniminoxy	CH	OMe	OMe	CH	O	2-Methoxyoxazol-5-yl	
273.	2-Propaniminoxy	CH	OMe	OMe	CH	O	2-Ethoxyoxazol-5-yl	
274.	2-Propaniminoxy	CH	OMe	OMe	CH	O	2-Propoxyoxazol-5-yl	
275.	2-Propaniminoxy	CH	OMe	OMe	CH	O	2-(2-Methoxyethoxy)-oxazol-5-yl	
276.	2-Propaniminoxy	CH	OMe	OMe	CH	O	2-(2-Dimethylaminoethoxy)-oxazol-5-yl	
277.	2-Propaniminoxy	CH	OMe	OMe	CH	O	2-(2,2,2-Trifluoroethoxy)-oxazol-5-yl	
278.	2-Propaniminoxy	CH	OMe	OMe	CH	O	2-(Dimethylamino)-oxazol-5-yl	

WO 97/12879

PCT/EP96/04204

48

Nr.	R ³	Z	R ¹	R ²	Y	X	A	Phys. Daten (NMR, mp. [°C])
279.	2-Propaniminoxy	CH	OMe	OMe	CH	O	2-Methoxyoxazol-4-yl	
280.	2-Propaniminoxy	CH	OMe	OMe	CH	O	5-Methoxyoxazol-2-yl	
281.	2-Propaniminoxy	CH	OMe	OMe	CH	O	4-Methoxyoxazol-2-yl	
282.	2-Propaniminoxy	CH	OMe	OMe	CH	O	4-Methoxyisoxazol-3-yl	
283.	2-Propaniminoxy	CH	OMe	OMe	CH	O	4-Ethoxyisoxazol-3-yl	
284.	2-Propaniminoxy	CH	OMe	OMe	CH	O	3-Methoxyisoxazol-5-yl	
285.	2-Propaniminoxy	CH	OMe	OMe	CH	O	4-(2-Methoxyethoxy)-isoxazol-3-yl	
286.	2-Propaniminoxy	CH	OMe	OMe	CH	O	4-(2-Dimethylaminoethoxy)-isoxazol-3-yl	
287.	2-Propaniminoxy	CH	OMe	OMe	CH	O	4-(2,2,2-Trifluoroethoxy)-isoxazol-3-yl	
288.	2-Propaniminoxy	CH	OMe	OMe	CH	O	4-(Dimethylamino)-isoxazol-3-yl	
289.	2-Propaniminoxy	CH	OMe	OMe	CH	O	4-Methoxyisoxazol-5-yl	
290.	2-Propaniminoxy	CH	OMe	OMe	CH	O	5-Methoxyisoxazol-3-yl	
291.	2-Propaniminoxy	CH	OMe	OMe	CH	O	3-Methoxyisoxazol-4-yl	
292.	2-Propaniminoxy	CH	OMe	OMe	CH	O	4-Methoxyisothiazol-3-yl	
293.	2-Propaniminoxy	CH	OMe	OMe	CH	O	4-Ethoxyisothiazol-3-yl	
294.	2-Propaniminoxy	CH	OMe	OMe	CH	O	3-Methoxyisothiazol-5-yl	
295.	2-Propaniminoxy	CH	OMe	OMe	CH	O	4-(2-Methoxyethoxy)-isothiazol-3-yl	
296.	2-Propaniminoxy	CH	OMe	OMe	CH	O	4-(2-Dimethylaminoethoxy)-isothiazol-3-yl	
297.	2-Propaniminoxy	CH	OMe	OMe	CH	O	4-(2,2,2-Trifluoroethoxy)-isothiazol-3-yl	
298.	2-Propaniminoxy	CH	OMe	OMe	CH	O	4-(Dimethylamino)-isothiazol-3-yl	
299.	2-Propaniminoxy	CH	OMe	OMe	CH	O	4-Methoxyisothiazol-5-yl	
300.	2-Propaniminoxy	CH	OMe	OMe	CH	O	5-Methoxyisothiazol-3-yl	

WO 97/12879

PCT/EP96/04204

49

Nr.	R ³	Z	R ¹	R ²	Y	X	A	Phys. Daten (NMR, mp. [°C])
301.	2-Propaniminoxy	CH	OMe	OMe	CH	O	3-Methoxyisothiazol-4-yl	
302.	2-Propaniminoxy	CH	OMe	OMe	CH	O	2-Methoxy[1,3,4]thiadiazol-5-yl	
303.	2-Propaniminoxy	CH	OMe	OMe	CH	O	2-Ethoxy[1,3,4]thiadiazol-5-yl	
304.	2-Propaniminoxy	CH	OMe	OMe	CH	O	5-Methoxy[1,2,4]thiadiazol-3-yl	
305.	2-Propaniminoxy	CH	OMe	OMe	CH	O	2-Methoxy[1,3,4]oxadiazol-5-yl	
306.	2-Propaniminoxy	CH	OMe	OMe	CH	O	2-Ethoxy[1,3,4]oxadiazol-5-yl	
307.	2-Propaniminoxy	CH	OMe	OMe	CH	O	5-Methoxy[1,2,4]oxadiazol-3-yl	
308.	OH	CH	OMe	OMe	CH	S	2-Methoxythiazol-5-yl	
309.	OH	CH	OMe	OMe	CH	S	2-Ethoxythiazol-5-yl	
310.	OH	CH	OMe	OMe	CH	S	2-Propoxythiazol-5-yl	
311.	OH	CH	OMe	OMe	CH	S	2-(2-Methoxyethoxy)-thiazol-5-yl	
312.	OH	CH	OMe	OMe	CH	S	2-(2-Dimethylaminoethoxy)-thiazol-5-yl	
313.	OH	CH	OMe	OMe	CH	S	2-(2,2,2-Trifluoroethoxy)-thiazol-5-yl	
314.	OH	CH	OMe	OMe	CH	S	2-(Dimethylamino)-thiazol-5-yl	
315.	OH	CH	OMe	OMe	CH	S	2-Methoxythiazol-4-yl	
316.	OH	CH	OMe	OMe	CH	S	5-Methoxythiazol-2-yl	
317.	OH	CH	OMe	OMe	CH	S	4-Methoxythiazol-2-yl	
318.	OH	CH	OMe	OMe	CH	S	1-Methyl-2-methoxyimidazol-4-yl	
319.	OH	CH	OMe	OMe	CH	S	1-Methyl-2-methoxyimidazol-5-yl	
320.	OH	CH	OMe	OMe	CH	S	1-Ethyl-2-methoxyimidazol-4-yl	
321.	OH	CH	OMe	OMe	CH	S	1-Methoxyimidazol-2-yl	
322.	OH	CH	OMe	OMe	CH	S	1-Methoxyimidazol-4-yl	

Nr.	R ³	Z	R ¹	R ²	Y	X	A	Phys. Daten (NMR, mp. [°C])
323.	OH	CH	OMe	OMe	CH	S	1-Ethoxyimidazol-2-yl	
324.	OH	CH	OMe	OMe	CH	S	1-Ethoxyimidazol-2-yl	
325.	OH	CH	OMe	OMe	CH	S	1-Ethoxyimidazol-2-yl	
326.	OH	CH	OMe	OMe	CH	S	2,4-Dimethoxypyrimidin-6-yl	
327.	OH	CH	OMe	OMe	CH	S	2,4-Dimethoxypyrimidin-5-yl	
328.	OH	CH	OMe	OMe	CH	S	2-Methoxypyrimidin-5-yl	
329.	OH	CH	OMe	OMe	CH	S	2-Methoxypyrimidin-4-yl	
330.	OH	CH	OMe	OMe	CH	S	4-Methoxypyrimidin-2-yl	
331.	OH	CH	OMe	OMe	CH	S	4,6-Dimethoxypyrimidin-2-yl	
332.	OH	CH	OMe	OMe	CH	S	5-Methoxypyrimidin-2-yl	
333.	OH	CH	OMe	OMe	CH	S	3-Methoxypyridazin-5-yl	
334.	OH	CH	OMe	OMe	CH	S	3-Methoxypyridazin-6-yl	
335.	OH	CH	OMe	OMe	CH	S	3-Ethoxypyridazin-6-yl	
336.	OH	CH	OMe	OMe	CH	S	3-(2-Methoxyethoxy)-pyridazin-6-yl	
337.	OH	CH	OMe	OMe	CH	S	3-(2,2,2-Trifluoroethoxy)-pyridazin-6-yl	
338.	OH	CH	OMe	OMe	CH	S	2-Methoxypyrazin-6-yl	
339.	OH	CH	OMe	OMe	CH	S	2-Methoxypyrazin-5-yl	
340.	OH	CH	OMe	OMe	CH	S	2-Methoxy[1,3,5]triazin-4-yl	
341.	OH	CH	OMe	OMe	CH	S	2,4-Dimethoxy[1,3,5]triazin-6-yl	
342.	OH	CH	OMe	OMe	CH	S	2,4-Diethoxy[1,3,5]triazin-6-yl	
343.	OH	CH	OMe	OMe	CH	S	2,4-Dipropoxy[1,3,5]triazin-6-yl	
344.	OH	CH	OMe	OMe	CH	S	2-Methoxyfuran-4-yl	

WO 97/12879

PCT/EP96/04204

51

Nr.	R ³	Z	R ¹	R ²	Y	X	A	Phys. Daten (NMR, mp. [°C])
345.	OH	CH	OMe	OMe	CH	S	2-Methoxyfuran-5-yl	
346.	OH	CH	OMe	OMe	CH	S	2-Methoxyfuran-3-yl	
347.	OH	CH	OMe	OMe	CH	S	2-Ethoxyfuran-5-yl	
348.	OH	CH	OMe	OMe	CH	S	2-Methoxythien-4-yl	
349.	OH	CH	OMe	OMe	CH	S	2-Methoxythien-5-yl	
350.	OH	CH	OMe	OMe	CH	S	2-Methoxythien-3-yl	
351.	OH	CH	OMe	OMe	CH	S	2-Ethoxythien-5-yl	
352.	OH	CH	OMe	OMe	CH	S	2-Propoxythien-5-yl	
353.	OH	CH	OMe	OMe	CH	S	2-Dimethylaminothien-5-yl	
354.	OH	CH	OMe	OMe	CH	S	2-(Methoxymethyl)thien-5-yl	
355.	OH	CH	OMe	OMe	CH	S	2-(2-Methoxyethoxy)-thien-5-yl	
356.	OH	CH	OMe	OMe	CH	S	2-Methoxy-1-methylpyrrol-5-yl	
357.	OH	CH	OMe	OMe	CH	S	2-Methoxy-1-methylpyrrol-4-yl	
358.	OH	CH	OMe	OMe	CH	S	2-Methoxyoxazol-5-yl	
359.	OH	CH	OMe	OMe	CH	S	2-Ethoxyoxazol-5-yl	
360.	OH	CH	OMe	OMe	CH	S	2-Propoxyoxazol-5-yl	
361.	OH	CH	OMe	OMe	CH	S	2-(2-Methoxyethoxy)-oxazol-5-yl	
362.	OH	CH	OMe	OMe	CH	S	2-(2-Dimethylaminoethoxy)-oxazol-5-yl	
363.	OH	CH	OMe	OMe	CH	S	2-(2,2,2-Trifluoroethoxy)-oxazol-5-yl	
364.	OH	CH	OMe	OMe	CH	S	2-(Dimethylamino)-oxazol-5-yl	
365.	OH	CH	OMe	OMe	CH	S	2-Methoxyoxazol-4-yl	
366.	OH	CH	OMe	OMe	CH	S	5-Methoxyoxazol-2-yl	

WO 97/12879

PCT/EP96/04204

52

Nr.	R ³	Z	R ¹	R ²	Y	X	A	Phys. Daten (NMR, mp. [°C])
367.	OH	CH	OMe	OMe	CH	S	4-Methoxyoxazol-2-yl	
368.	OH	CH	OMe	OMe	CH	S	4-Methoxyisoxazol-3-yl	
369.	OH	CH	OMe	OMe	CH	S	4-Ethoxyisoxazol-3-yl	
370.	OH	CH	OMe	OMe	CH	S	3-Methoxyisoxazol-5-yl	
371.	OH	CH	OMe	OMe	CH	S	4-(2-Methoxyethoxy)-isoxazol-3-yl	
372.	OH	CH	OMe	OMe	CH	S	4-(2-Dimethylaminoethoxy)-isoxazol-3-yl	
373.	OH	CH	OMe	OMe	CH	S	4-(2,2,2-Trifluoroethoxy)-isoxazol-3-yl	
374.	OH	CH	OMe	OMe	CH	S	4-(Dimethylamino)-isoxazol-3-yl	
375.	OH	CH	OMe	OMe	CH	S	4-Methoxyisoxazol-5-yl	
376.	OH	CH	OMe	OMe	CH	S	5-Methoxyisoxazol-3-yl	
377.	OH	CH	OMe	OMe	CH	S	3-Methoxyisoxazol-4-yl	
378.	OH	CH	OMe	OMe	CH	S	4-Methoxyisothiazol-3-yl	
379.	OH	CH	OMe	OMe	CH	S	4-Ethoxyisothiazol-3-yl	
380.	OH	CH	OMe	OMe	CH	S	3-Methoxyisothiazol-5-yl	
381.	OH	CH	OMe	OMe	CH	S	4-(2-Methoxyethoxy)-isothiazol-3-yl	
382.	OH	CH	OMe	OMe	CH	S	4-(2-Dimethylaminoethoxy)-isothiazol-3-yl	
383.	OH	CH	OMe	OMe	CH	S	4-(2,2,2-Trifluoroethoxy)-isothiazol-3-yl	
384.	OH	CH	OMe	OMe	CH	S	4-(Dimethylamino)-isothiazol-3-yl	
385.	OH	CH	OMe	OMe	CH	S	4-Methoxyisothiazol-5-yl	
386.	OH	CH	OMe	OMe	CH	S	5-Methoxyisothiazol-3-yl	
387.	OH	CH	OMe	OMe	CH	S	3-Methoxyisothiazol-4-yl	
388.	OH	CH	OMe	OMe	CH	S	2-Methoxy[1,3,4]thiadiazol-5-yl	

Nr.	R ³	Z	R ¹	R ²	Y	X	A	Phys. Daten (NMR, mp. [°C])
389.	OH	CH	OMe	OMe	CH	S	2-Ethoxy[1,3,4]thiadiazol-5-yl	
390.	OH	CH	OMe	OMe	CH	S	5-Methoxy[1,2,4]thiadiazol-3-yl	
391.	OH	CH	OMe	OMe	CH	S	2-Methoxy[1,3,4]oxadiazol-5-yl	
392.	OH	CH	OMe	OMe	CH	S	2-Ethoxy[1,3,4]oxadiazol-5-yl	
393.	OH	CH	OMe	OMe	CH	S	5-Methoxy[1,2,4]oxadiazol-3-yl	
394.	OH	N	OMe	OMe	CH	O	2-Methoxythiazol-5-yl	
395.	OH	N	OMe	OMe	CH	O	2-Ethoxythiazol-5-yl	
396.	OH	N	OMe	OMe	CH	O	2-Propoxythiazol-5-yl	
397.	OH	N	OMe	OMe	CH	O	2-(2-Methoxyethoxy)-thiazol-5-yl	
398.	OH	N	OMe	OMe	CH	O	2-(2-Dimethylaminoethoxy)-thiazol-5-yl	
399.	OH	N	OMe	OMe	CH	O	2-(2,2,2-Trifluoroethoxy)-thiazol-5-yl	
400.	OH	N	OMe	OMe	CH	O	2-(Dimethylamino)-thiazol-5-yl	
401.	OH	N	OMe	OMe	CH	O	2-Methoxythiazol-4-yl	
402.	OH	N	OMe	OMe	CH	O	5-Methoxythiazol-2-yl	
403.	OH	N	OMe	OMe	CH	O	4-Methoxythiazol-2-yl	
404.	OH	N	OMe	OMe	CH	O	1-Methyl-2-methoxyimidazol-4-yl	
405.	OH	N	OMe	OMe	CH	O	1-Methyl-2-methoxyimidazol-5-yl	
406.	OH	N	OMe	OMe	CH	O	1-Ethyl-2-methoxyimidazol-4-yl	
407.	OH	N	OMe	OMe	CH	O	1-Methoxyimidazol-2-yl	
408.	OH	N	OMe	OMe	CH	O	1-Methoxyimidazol-4-yl	
409.	OH	N	OMe	OMe	CH	O	1-Ethoxyimidazol-2-yl	
410.	OH	N	OMe	OMe	CH	O	1-Ethoxyimidazol-2-yl	

WO 97/12879

PCT/EP96/04204

54

Nr.	R ³	Z	R ¹	R ²	Y	X	A	Phys. Daten (NMR, mp. [°C])
411.	OH	N	OMe	OMe	CH	O	1-Ethoxypyrimidin-2-yl	
412.	OH	N	OMe	OMe	CH	O	2,4-Dimethoxypyrimidin-6-yl	
413.	OH	N	OMe	OMe	CH	O	2,4-Dimethoxypyrimidin-5-yl	
414.	OH	N	OMe	OMe	CH	O	2-Methoxypyrimidin-5-yl	
415.	OH	N	OMe	OMe	CH	O	2-Methoxypyrimidin-4-yl	
416.	OH	N	OMe	OMe	CH	O	4-Methoxypyrimidin-2-yl	
417.	OH	N	OMe	OMe	CH	O	4,6-Dimethoxypyrimidin-2-yl	
418.	OH	N	OMe	OMe	CH	O	5-Methoxypyrimidin-2-yl	
419.	OH	N	OMe	OMe	CH	O	3-Methoxypyrimidin-5-yl	
420.	OH	N	OMe	OMe	CH	O	3-Methoxypyrimidin-6-yl	
421.	OH	N	OMe	OMe	CH	O	3-Ethoxypyrimidin-6-yl	
422.	OH	N	OMe	OMe	CH	O	3-(2-Methoxyethoxy)-pyridazin-6-yl	
423.	OH	N	OMe	OMe	CH	O	3-(2,2,2-Trifluoroethoxy)-pyridazin-6-yl	
424.	OH	N	OMe	OMe	CH	O	2-Methoxypyrazin-6-yl	
425.	OH	N	OMe	OMe	CH	O	2-Methoxypyrazin-5-yl	
426.	OH	N	OMe	OMe	CH	O	2-Methoxy[1,3,5]triazin-4-yl	
427.	OH	N	OMe	OMe	CH	O	2,4-Dimethoxy[1,3,5]triazin-6-yl	
428.	OH	N	OMe	OMe	CH	O	2,4-Diethoxy[1,3,5]triazin-6-yl	
429.	OH	N	OMe	OMe	CH	O	2,4-Dipropoxy[1,3,5]triazin-6-yl	
430.	OH	N	OMe	OMe	CH	O	2-Methoxyfuran-4-yl	
431.	OH	N	OMe	OMe	CH	O	2-Methoxyfuran-5-yl	
432.	OH	N	OMe	OMe	CH	O	2-Methoxyfuran-3-yl	

WO 97/12879

PCT/EP96/04204

55

Nr.	R ³	Z	R ¹	R ²	Y	X	A	Phys. Daten (NMR, mp. [°C])
433.	OH	N	OMe	OMe	CH	O	2-Ethoxyfuran-5-yl	
434.	OH	N	OMe	OMe	CH	O	2-Methoxythien-4-yl	
435.	OH	N	OMe	OMe	CH	O	2-Methoxythien-5-yl	
436.	OH	N	OMe	OMe	CH	O	2-Methoxythien-3-yl	
437.	OH	N	OMe	OMe	CH	O	4-Ethoxythien-5-yl	
438.	OH	N	OMe	OMe	CH	O	2-Propoxythien-5-yl	
439.	OH	N	OMe	OMe	CH	O	2-Dimethylaminothien-5-yl	
440.	OH	N	OMe	OMe	CH	O	2-(Methoxymethyl)thien-5-yl	
441.	OH	N	OMe	OMe	CH	O	2-(2-Methoxyethoxy)-thien-5-yl	
442.	OH	N	OMe	OMe	CH	O	2-Methoxy-1-methylpyrrol-5-yl	
443.	OH	N	OMe	OMe	CH	O	2-Methoxy-1-methylpyrrol-4-yl	
444.	OH	N	OMe	OMe	CH	O	2-Methoxyoxazol-5-yl	
445.	OH	N	OMe	OMe	CH	O	2-Ethoxyoxazol-5-yl	
446.	OH	N	OMe	OMe	CH	O	2-Propoxyoxazol-5-yl	
447.	OH	N	OMe	OMe	CH	O	2-(2-Methoxyethoxy)-oxazol-5-yl	
448.	OH	N	OMe	OMe	CH	O	2-(2-Dimethylaminoethoxy)-oxazol-5-yl	
449.	OH	N	OMe	OMe	CH	O	2-(2,2,2-Trifluoroethoxy)-oxazol-5-yl	
450.	OH	N	OMe	OMe	CH	O	2-(Dimethylamino)-oxazol-5-yl	
451.	OH	N	OMe	OMe	CH	O	2-Methoxyoxazol-4-yl	
452.	OH	N	OMe	OMe	CH	O	5-Methoxyoxazol-2-yl	
453.	OH	N	OMe	OMe	CH	O	4-Methoxyoxazol-2-yl	
454.	OH	N	OMe	OMe	CH	O	4-Methoxyisoxazol-3-yl	

WO 97/12879

PCT/EP96/04204

56

Nr.	R ³	Z	R ¹	R ²	Y	X	A	Phys. Daten (NMR, mp. [°C])
455.	OH	N	OMe	OMe	CH	O	4-Ethoxyisoxazol-3-yl	
456.	OH	N	OMe	OMe	CH	O	3-Methoxyisoxazol-5-yl	
457.	OH	N	OMe	OMe	CH	O	4-(2-Methoxyethoxy)-isoxazol-3-yl	
458.	OH	N	OMe	OMe	CH	O	4-(2-Dimethylaminoethoxy)-isoxazol-3-yl	
459.	OH	N	OMe	OMe	CH	O	4-(2,2,2-Trifluoroethoxy)-isoxazol-3-yl	
460.	OH	N	OMe	OMe	CH	O	4-(Dimethylamino)-isoxazol-3-yl	
461.	OH	N	OMe	OMe	CH	O	4-Methoxyisoxazol-5-yl	
462.	OH	N	OMe	OMe	CH	O	5-Methoxyisoxazol-3-yl	
463.	OH	N	OMe	OMe	CH	O	3-Methoxyisoxazol-4-yl	
464.	OH	N	OMe	OMe	CH	O	4-Methoxyisothiazol-3-yl	
465.	OH	N	OMe	OMe	CH	O	4-Ethoxyisothiazol-3-yl	
466.	OH	N	OMe	OMe	CH	O	3-Methoxyisothiazol-5-yl	
467.	OH	N	OMe	OMe	CH	O	4-(2-Methoxyethoxy)-isothiazol-3-yl	
468.	OH	N	OMe	OMe	CH	O	4-(2-Dimethylaminoethoxy)-isothiazol-3-yl	
469.	OH	N	OMe	OMe	CH	O	4-(2,2,2-Trifluoroethoxy)-isothiazol-3-yl	
470.	OH	N	OMe	OMe	CH	O	4-(Dimethylamino)-isothiazol-3-yl	
471.	OH	N	OMe	OMe	CH	O	4-Methoxyisothiazol-5-yl	
472.	OH	N	OMe	OMe	CH	O	5-Methoxyisothiazol-3-yl	
473.	OH	N	OMe	OMe	CH	O	3-Methoxyisothiazol-4-yl	
474.	OH	N	OMe	OMe	CH	O	2-Methoxy[1,3,4]thiadiazol-5-yl	
475.	OH	N	OMe	OMe	CH	O	2-Ethoxy[1,3,4]thiadiazol-5-yl	
476.	OH	N	OMe	OMe	CH	O	5-Methoxy[1,2,4]thiadiazol-3-yl	

WO 97/12879

PCT/EP96/04204

57

Nr.	R ³	Z	R ¹	R ²	Y	X	A	Phys. Daten (NMR, mp. [°C])
477.	OH	N	OMe	OMe	CH	O	2-Methoxy[1,3,4]oxadiazol-5-yl	
478.	OH	N	OMe	OMe	CH	O	2-Ethoxy[1,3,4]oxadiazol-5-yl	
479.	OH	N	OMe	OMe	CH	O	5-Methoxy[1,2,4]oxadiazol-3-yl	
480.	OH	CH	OMe	OMe	N	O	2-Methoxythiazol-5-yl	
481.	OH	CH	OMe	OMe	N	O	2,4-Dimethoxypyrimidin-6-yl	
482.	OH	CH	OMe	OMe	N	O	2,4-Dimethoxypyrimidin-5-yl	
483.	Methoxy	CH	OMe	OMe	CH	O	1-Methoxy-pyrazol-3-yl	
484.	Propargyloxy	CH	OMe	OMe	CH	O	1-Methoxy-pyrazol-4-yl	
485.	Allyloxy	CH	OMe	OMe	CH	O	1-Methoxy-pyrazol-5-yl	
486.	Propargyloxy	CH	OMe	OMe	CH	O	1-Ethoxy-pyrazol-3-yl	
487.	2-Ethoxyiminoethyl	CH	OMe	OMe	CH	O	1-Ethoxy-pyrazol-4-yl	
488.	2-Methoxyethoxy	CH	OMe	OMe	CH	O	1-Ethoxy-pyrazol-5-yl	
489.	OH	CH	OMe	OMe	CH	O	2,4-Dimethylthiopyrimidin-6-yl	
490.	OH	CH	OMe	OMe	CH	O	2,4-Dimethylthiopyrimidin-5-yl	
491.	OH	CH	OMe	OMe	CH	O	2-Methylthiopyrimidin-5-yl	
492.	OH	CH	OMe	OMe	CH	O	2-Methylthiopyrimidin-4-yl	
493.	OH	CH	OMe	OMe	CH	O	4-Methylthiopyrimidin-2-yl	
494.	OH	CH	OMe	OMe	CH	O	4,6-Dimethylthiopyrimidin-2-yl	
495.	OH	CH	OMe	OMe	CH	O	5-Methylthiopyrimidin-2-yl	
496.	OH	CH	OMe	OMe	CH	O	2-Methylsulfonylpyrimidin-5-yl	
497.	OH	CH	OMe	OMe	CH	O	2-Methylsulfonylpyrimidin-4-yl	
498.	OH	CH	OMe	OMe	CH	O	4-Methylsulfonylpyrimidin-2-yl	

WO 97/12879

PCT/EP96/04204

58

Nr.	R ³	Z	R ¹	R ²	Y	X	A	Phys. Daten (NMR, mp. [°C])
499.	OH	CH	OMe	OMe	CH	O	5-Methylsulfonylpyrimidin-2-yl	
500.	OH	CH	OMe	OMe	CH	O	2-Methylsulfonylpyrimidin-5-yl	
501.	OH	CH	OMe	OMe	CH	O	2-Methylsulfonylpyrimidin-4-yl	
502.	OH	CH	OMe	OMe	CH	O	4-Methylsulfonylpyrimidin-2-yl	
503.	OH	CH	OMe	OMe	CH	O	5-Methylsulfonylpyrimidin-2-yl	

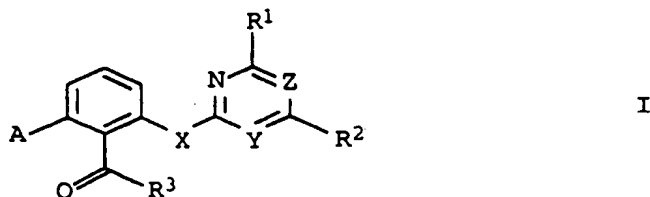
NMR-Abkürzungen: s: Singulett, d: Doublett, t: Triplet, dd: Doppeldoublett, m: Multiplett

Patentansprüche

1. Salicylsäurederivate der Formel I

5

10



in der die Substituenten folgende Bedeutung haben:

- | | | |
|----|----------------|--|
| 15 | A | einen 5gliedrigen Heteroaromaten mit einem Sauerstoff-, Stickstoff- oder Schwefelatom oder mit ein bis vier Stickstoffatomen oder mit ein bis zwei Stickstoffatomen und zusätzlich einem Schwefel- oder Sauerstoffatom im Ring, welcher mindestens einen Rest -B-R ⁵ trägt und zusätzlich einen oder mehrere der folgenden Substituenten tragen kann: Nitro, Halogen, Cyano, gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkylthio, Alkylsulfonyl, Alkylsulfinyl, Formyl oder einen Rest R ⁵ ; einen 6gliedrigen Heteroaromaten mit zwei bis drei Stickstoffatomen im Ring, welcher mindestens einen Rest -B-R ⁵ trägt und zusätzlich einen oder mehrere der folgenden Substituenten tragen kann: Nitro, Halogen, Cyano, gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkylthio, Alkylsulfonyl, Alkylsulfinyl, Formyl oder einen Rest R ⁵ ; |
| | B | Sauerstoff, Schwefel, SO, SO ₂ ; |
| | X | Sauerstoff oder Schwefel; |
| 35 | Y | Stickstoff oder C-H; |
| | Z | Stickstoff oder eine Gruppierung C-R ⁴ ; |
| 40 | R ¹ | Halogen, Alkyl, Halogenalkyl, Alkoxy, Halogenalkoxy, Alkylthio, Alkylamino und/oder Dialkylamino; |
| | R ² | Halogen, Alkyl, Halogenalkyl, Alkoxy, Halogenalkoxy, Alkylthio, Alkylamino und/oder Dialkylamino; |
| 45 | | |

R³ Wasserstoff;

eine Succinyliminoxygruppe;

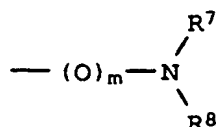
5 ein 5gliedriger Heteroaromat, enthaltend ein bis drei Stickstoffatome, welcher ein bis vier Halogenatome und/oder ein bis zwei der folgenden Reste tragen kann: Alkyl, Halogenalkyl, Alkoxy, Halogenalkoxy und/oder Alkylthio;

10

ein Rest OR⁶;

ein Rest

15

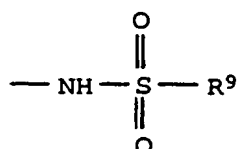


20

in dem R⁷ und R⁸ gleich oder unterschiedlich sein können und in dem m die Werte 0 oder 1 annehmen kann;

oder ein Rest

25



30

R⁴ Wasserstoff, Alkyl, Halogen;

R⁵ gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Dialkylamino oder gegebenenfalls substituiertes Phenyl;

35

R⁶ Wasserstoff, ein Alkalimetallkation, das Äquivalent eines Erdalkalimetallkations oder ein organisches Ammoniumion;

40

eine Alkylgruppe welche ein bis fünf Halogenatome und/oder einen oder zwei der folgenden Reste tragen kann: Alkoxy, Alkylthio, Cyano, Alkylcarbonyl, Alkoxycarbonyl, Cycloalkyl, ein Rest-O-N=CR¹⁰R¹¹, Phenyl, Phenoxy, oder Phenylcarbonyl, wobei die aromatischen Reste ihrerseits ein bis fünf Halogenatome und/oder ein bis drei der folgenden Reste tragen können: Alkyl, Halogenalkyl, Alkoxy, Halogenalkoxy und/oder Alkylthio;

45

WO 97/12879

PCT/EP96/04204

61

5 eine Alkylgruppe, welche ein bis fünf Halogenatome tragen kann und einen 5gliedrigen Heteroaromaten, enthaltend ein bis drei Stickstoffatome, oder einen 5gliedrigen Heteroaromaten enthaltend ein bis drei Stickstoffatome sowie zusätzlich ein Schwefel- oder Sauerstoffatom im Ring, welche ein bis vier Halogenatome und/oder ein bis zwei der folgenden Reste tragen können: Alkyl, Halogenalkyl, Alkoxy, Halogenalkoxy und/oder Alkylthio;

10

eine Alkylgruppe, welche in der 2-Position einen der folgenden Reste trägt: Alkoxyimino, Alkenyloxyimino, Halogenalkenyloxyimino oder Benzyloxyimino;

15

eine Alkenyl- oder eine Alkynylgruppe, wobei diese Gruppen ihrerseits ein bis fünf Halogenatome tragen können;

20

unsubstituiertes oder ein- bis dreifach durch Nitro, Alkyl oder Alkoxy substituiertes oder ein- bis fünf-
fach durch Halogen substituiertes Phenyl;

25

ein Rest $-N=CR^{10}R^{11}$, in dem R^{10} und R^{11} gleich oder verschieden sein können;

30

ein über ein Stickstoffatom gebundener 5gliedriger aromatischer Heterocyclus mit ein bis vier Stickstoffatomen im Ring oder ein über ein Stickstoffatom gebundener benzokondensierter 5gliedriger aromatischer Heterocyclus mit ein bis drei Stickstoffatomen im Ring, die von Halogen, Alkyl, Halogenalkyl substituiert sein können;

35

R^7, R^8 Wasserstoff;

40

Alkyl, Alkenyl, Alkynyl, wobei diese Reste jeweils ein bis fünf Halogenatome und/oder ein bis zwei der folgenden Gruppen tragen können: Alkoxy, Alkylthio, Cyano, Alkylcarbonyl, Alkoxycarbonyl, bis-Dialkylamino, cyclo-Alkyl;

45

Phenyl oder substituiertes Phenyl;

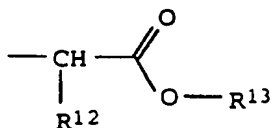
gemeinsam eine zu einem Ring geschlossene Alkylenkette oder gemeinsam eine zu einem Ring geschlossene Alkylenkette mit einem Heteroatom, das Sauerstoff,

62

Schwefel oder Stickstoff sein kann, die jeweils ein bis drei Alkylsubstituenten tragen können;

oder eine Gruppe

5



10

R⁹ Alkyl oder Phenyl, die ein bis vier der folgenden Substituenten tragen können: Halogen, Nitro, Cyano, Alkyl;

15

R¹⁰, R¹¹ Alkyl, welches einen Phenylrest, eine Alkoxy- und/oder eine Alkylthiogruppe tragen kann, Cycloalkyl, Phenyl, gemeinsam eine Alkylenkette, welche ein bis fünf Alkylgruppen tragen kann und die durch eine Alkylenkette überbrückt sein kann;

20

R¹² Wasserstoff oder Alkyl, das durch Hydroxy-, Amino-, Hydrogensulfid-, Alkylthio-, Carboxy-, Carbamoyl, Guanidiny-, Phenyl-, Hydroxyphenyl-, Imidazolyl- oder Indolyl-Radikale substituiert sein kann oder zusammen mit R⁷ über eine Alkylenkette zu einem Ring verbunden ist;

25

R¹³ Alkyl, Alkenyl oder Alkinyl;

30

wobei

35

substituiertes Alkyl, substituiertes Alkoxy, substituiertes Alkylthio, substituiertes Alkylsulfinyl, substituiertes Alkylsulfonyl, substituiertes Alkylamino, substituiertes Dialkylamino jeweils bedeuten, daß die Alkylgruppen durch ein bis zur maximal möglichen Zahl an Halogenatomen substituiert sein können und/oder ein bis drei der folgenden Reste tragen können: Nitro, Cyano, Halogenalkoxy, Alkylthio, Alkylamino, Dialkylamino, Alkylcarbonyl, Alkoxycarbonyl, Phenyl, mit ein bis drei Halogenatomen oder ein bis drei Methylgruppen substituiertes Phenyl, Phenoxy, mit ein bis drei Halogenatomen oder ein bis drei Methylgruppen substituiertes Phenoxy,

40

45

substituiertes Phenyl, substituiertes Phenoxy, substituiertes Phenylthio, substituiertes Phenylsulfonyl jeweils bedeuten, daß der Phenylring ein bis fünf Halogenatome, ein bis drei

63

Alkyl- oder Alkoxygruppen und/oder einen bis drei der folgenden Reste tragen kann: Nitro, Cyano, Halogenalkyl, Halogenalkoxy, Alkylthio, Alkylamino, Dialkylamino, Alkylcarbonyl, Alkoxycarbonyl, Phenyl, mit ein bis drei Halogenatomen oder
5 ein bis drei Methylgruppen substituiertes Phenyl, Phenoxy, mit ein bis drei Halogenatomen oder ein bis drei Methylgruppen substituiertes Phenoxy.

2. Salicylsäurederivate der Formel I nach Anspruch 1, in der
10

R¹, R² Alkoxy und

Y Stickstoff

15 bedeuten.

3. Salicylsäurederivate der Formel I nach Anspruch 1, in der

20 R¹, R² Alkoxy,

Y Stickstoff und

Z CH

25 R³ Hydroxyl

bedeuten.

4. Salicylsäurederivate der Formel I nach Anspruch 1, in der
30

R¹, R² Alkoxy,

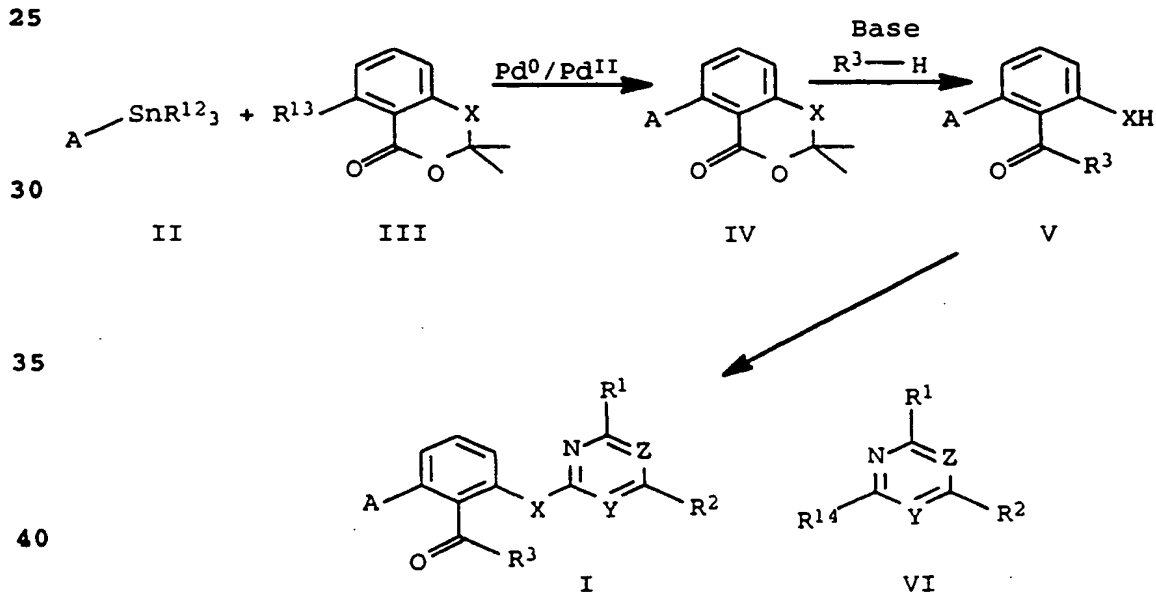
Y Stickstoff,

35 R³ Hydroxyl und

A einen 5gliedrigen Heteroaromaten mit einem Sauerstoff-, Stickstoff- oder Schwefelatom oder mit ein bis vier Stickstoffatomen oder mit ein bis zwei
40 Stickstoffatomen und zusätzlich einem Schwefel- oder Sauerstoffatom im Ring, welcher mindestens einen Rest -B-R⁵ trägt und zusätzlich einen oder mehrere der folgenden Substituenten tragen kann: Nitro, Halogen, Cyano, gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkylthio, Alkylsulfonyl, Alkylsulfinyl, Formyl oder einen
45 Rest R⁵

bedeuten.

5. Herbizides Mittel, enthaltend eine herbizid wirksame Menge
mindestens einer Verbindung der Formel I gemäß Anspruch 1 und
mindestens einen inerten flüssigen und/oder festen Träger-
stoff sowie gewünschtenfalls mindestens ein Adjuvans.
6. Verfahren zur Bekämpfung unerwünschten Pflanzenwuchses,
dadurch gekennzeichnet, daß man eine herbizid wirksame
Menge einer Verbindung der Formel I gemäß Anspruch 1 auf
Pflanzen, deren Lebensraum oder deren Saatgut einwirken läßt.
7. Verwendung einer Verbindung der allgemeinen Formel I gemäß
Anspruch 1 als Herbizid.
8. Verfahren zur Herstellung von Salicylsäurederivaten der
Formel I gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß
man heterocyclische Zinn-Verbindungen der Formel II mit
Benzo[1,3]dioxinonen der Formel III unter Palladium-Katalyse
zur Reaktion bringt und die resultierenden Benzo[1,3]dioxi-
none IV ggfs. in Gegenwart einer Base mit einem Nucleophil
 R^3-H zu den Salicylsäurederivaten V öffnet, die mit Hetero-
cyclen des Typs VI ggfs. in Gegenwart einer Base umgesetzt
werden:



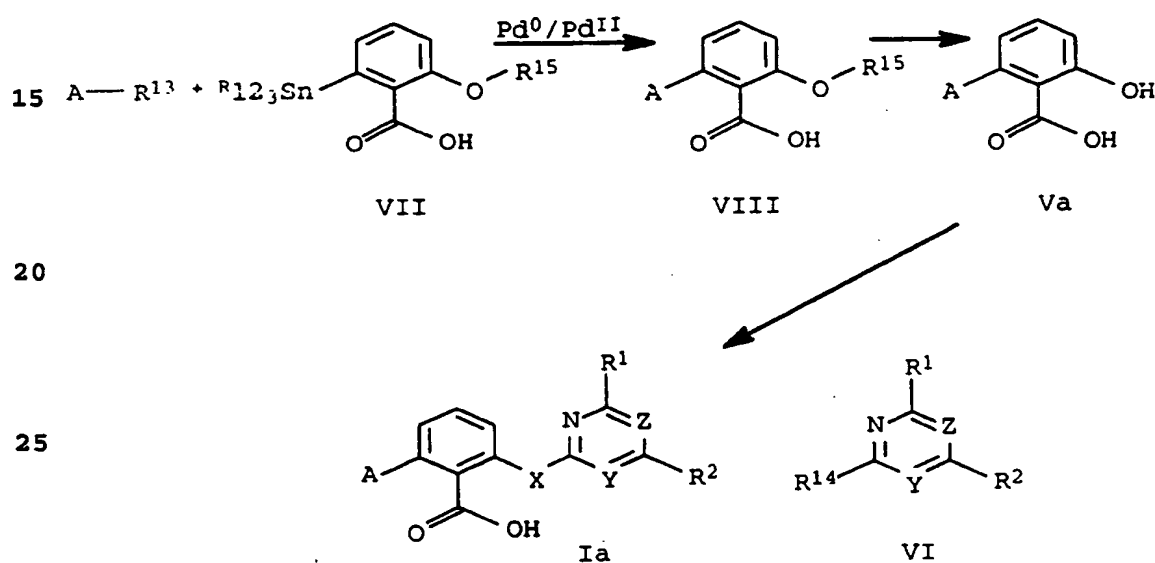
wobei die Substituenten R^1 , R^2 und R^3 die in Anspruch 1
angegebene Bedeutung haben und R^{12} für Alkyl und Cycloalkyl,
 R^{13} für ein Halogenatom oder eine Trifluormethylsulfonyloxy-
gruppe und R^{14} für Halogen, Alkyl- oder Arylsulfonyl stehen.

WO 97/12879

PCT/EP96/04204

65

9. Verfahren zur Herstellung von Salicylsäurederivaten der Formel Ia gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man Derivate A-R¹³ mit zinnsubstituierten Benzoessäuren der Formel VII, in denen R¹⁵ gegebenenfalls substituiertes Benzyl, Alkyl, Dihydropyranyl, Trialkylsilyl, Alkoxyalkyl sowie Dialkoxyalkyl bedeutet, unter Palladium-Katalyse zur Reaktion bringt und die resultierenden Benzoessäuren VIII in die Salicylsäuren Va mit R³ = Wasserstoff überführt, die dann mit Verbindungen der Formel VI zu den Wirkstoffen Ia mit R³ = Wasserstoff umgesetzt werden.

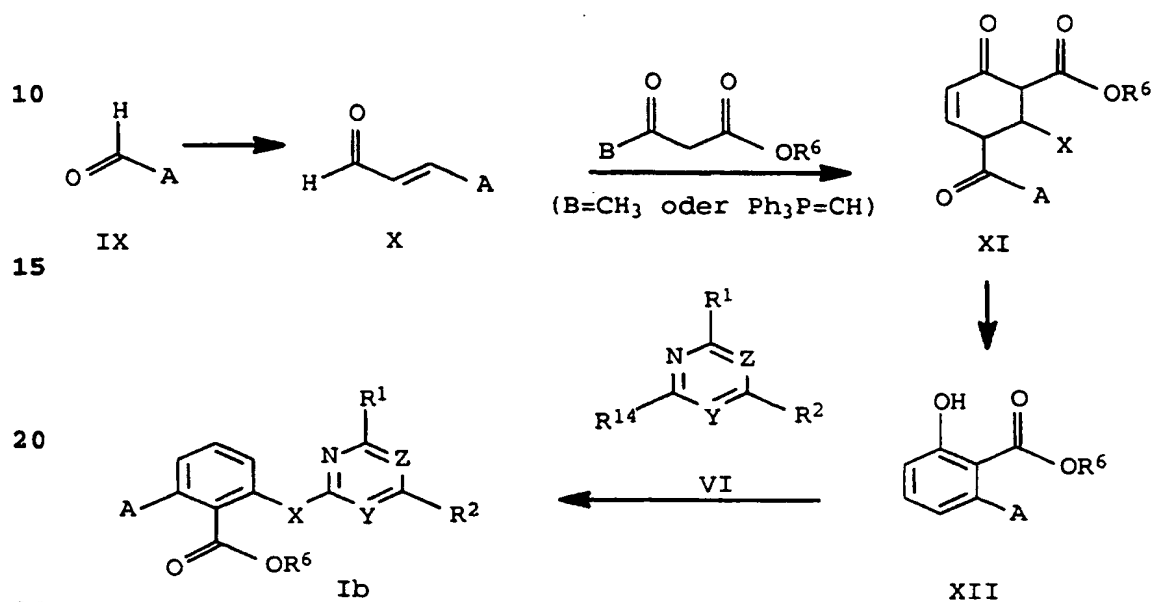


30

35

40

45



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int'l Application No
PCT/EP 96/04204

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C07D239/60 C07D417/12 C07D403/12 C07D401/12 A01N43/54

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C07D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE,A,43 37 323 (BASF) 4 May 1995 see claims; table 1 ---	1,5-8
X	WO,A,91 13065 (FMC CORP.) 5 September 1991 see claims; tables 1A,1B ---	1,5-8
X	EP,A,0 402 751 (BASF) 19 December 1990 see claims; tables 1-3 ---	1,5-8
A	EP,A,0 527 378 (BASF) 17 February 1993 see claims -----	1,5-8

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *Z* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

7 January 1997

Date of mailing of the international search report

17.01.97

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

Francois, J

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Int. l. Application No

PCT/EP 96/04204

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE-A-4337323	04-05-95	CA-A- 2134625	03-05-95
		CN-A- 1107846	06-09-95
		EP-A- 0652216	10-05-95
		HU-A- 69738	28-09-95
		JP-A- 7188217	25-07-95

WO-A-9113065	05-09-91	AU-A- 7324291	18-09-91
		CN-A,B 1054770	25-09-91
		CN-A- 1054590	18-09-91

EP-A-402751	19-12-90	DE-A- 3919435	20-12-90
		CA-A- 2018960	14-12-90
		DE-D- 59005587	09-06-94
		ES-T- 2053010	16-07-94
		HU-B- 209617	28-09-94
		JP-A- 3031268	12-02-91
		US-A- 5085686	04-02-92
		US-A- 5185027	09-02-93

EP-A-527378	17-02-93	DE-A- 4126937	11-02-93
		AT-T- 134623	15-03-96
		CA-A- 2075586	11-02-93
		DE-D- 59205450	04-04-96
		ES-T- 2084225	01-05-96
		JP-A- 5320144	03-12-93

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Int. nationales Aktenzeichen
PCT/EP 96/04204

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 6 C07D239/60 C07D417/12 C07D403/12 C07D401/12 A01N43/54		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 6 C07D		
Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE,A,43 37 323 (BASF) 4.Mai 1995 siehe Ansprüche; Tabelle 1 ---	1,5-8
X	WO,A,91 13065 (FMC CORP.) 5.September 1991 siehe Ansprüche; Tabellen 1A,1B ---	1,5-8
X	EP,A,0 402 751 (BASF) 19.Dezember 1990 siehe Ansprüche; Tabellen 1-3 ---	1,5-8
A	EP,A,0 527 378 (BASF) 17.Februar 1993 siehe Ansprüche -----	1,5-8
<input type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" Älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 7. Januar 1997		Abendedatum des internationalen Recherchenberichts 17.01.97
Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+ 31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Francois, J

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 96/04204

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE-A-4337323	04-05-95	CA-A- 2134625	03-05-95
		CN-A- 1107846	06-09-95
		EP-A- 0652216	10-05-95
		HU-A- 69738	28-09-95
		JP-A- 7188217	25-07-95
-----	-----	-----	-----
WO-A-9113065	05-09-91	AU-A- 7324291	18-09-91
		CN-A,B 1054770	25-09-91
		CN-A- 1054590	18-09-91
-----	-----	-----	-----
EP-A-402751	19-12-90	DE-A- 3919435	20-12-90
		CA-A- 2018960	14-12-90
		DE-D- 59005587	09-06-94
		ES-T- 2053010	16-07-94
		HU-B- 209617	28-09-94
		JP-A- 3031268	12-02-91
		US-A- 5085686	04-02-92
		US-A- 5185027	09-02-93
-----	-----	-----	-----
EP-A-527378	17-02-93	DE-A- 4126937	11-02-93
		AT-T- 134623	15-03-96
		CA-A- 2075586	11-02-93
		DE-D- 59205450	04-04-96
		ES-T- 2084225	01-05-96
		JP-A- 5320144	03-12-93
-----	-----	-----	-----